

**Auswertung und Validierung eines vorhandenen
Datensatzes mit $p\text{CO}_2$ -Partialdruckmessungen aus dem
Atlantik**

Zur Erlangung des Grades

Bachelor of Science (B.Sc.)

Im Studiengang Chemie

An der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

Der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Vorgelegt von

Wilhelm Stoller

Referenten:

Prof. Dr. Arne Körtzinger

Prof. Dr. Hermann Bange

Betreut durch:

Dr. Björn Fiedler

Eingereicht am:

18.10.2013

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Alle Stellen dieser Arbeit, die wörtlich oder sinngemäß aus anderen Quellen übernommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit wurde weder in gleicher noch in ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Kiel, den 18.10.2013

Unterschrift _____

Wilhelm Stoller, Matrikelnr.: 953788

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----|--|----|
| 1. | Abstract..... | 3 |
| 2. | Zusammenfassung..... | 4 |
| 3. | Einleitung..... | 5 |
| 4. | Sensordaten..... | 8 |
| | 4.1. OceanoScientific®..... | 8 |
| | 4.2. Messaufbau..... | 9 |
| | 4.3. Prozessierung der Messdaten..... | 11 |
| | 4.4. Kalibrierung..... | 16 |
| | 4.5. CO ₂ -Verteilung der Expeditionen..... | 20 |
| 5. | Referenzdaten..... | 24 |
| | 5.1. SOCAT-v2..... | 24 |
| | 5.2. Takahashi Klimatologie..... | 26 |
| 6. | Vergleich der Datensätze..... | 28 |
| | 6.1. La Louise..... | 28 |
| | 6.2. Bark Europa..... | 32 |
| 7. | Fazit & Ausblick..... | 36 |
| 8. | Literaturverzeichnis..... | 38 |

1. Abstract

Measurements in the marine environment are crucial when investigating climate change relevant processes. The ocean plays a major role for the regulation of atmospheric greenhouse gases such as CO₂. In order to precisely determine the ocean-atmosphere interactions CO₂ measurements in the ocean must cover the majority of the surface. Within the framework of the OceanoScientific® project a new *p*CO₂ measurement system by SubCtech (Kiel, Germany) was tested on two sailing ships on their journeys through the North and South Atlantic. Obtained data sets were processed and evaluated within this thesis. First, data were quality controlled and calibrated with pre- and post-cruise sensor calibrations. Second, spatial distribution and variability of surface *f*CO₂ was described and interpreted. Third, sensor data was examined for reliability and overall agreement with other available data sources in these regions. Therefore, reference data sets were created from the SOCAT-v2 database and the Takahashi 2009 climatology. Due to remoteness of the measurement areas only a reduced and an adapted subset from these databases could be used which include major uncertainties. However, sensor data collected in the North Atlantic agree on average within 64 µatm and data from the South Atlantic within 34 µatm, respectively. Processed sensor data show no systematic deviation when compared to reference data and is thus assumed to be of good quality. However, an accurate quality assessment can be only conducted along with simultaneous reference measurements such as high accuracy underway measurements or discrete water sampling.

2. Zusammenfassung

Gerade in Bezug auf das Thema Klimawandel werden Messungen im Ozean immer bedeutsamer. Der Ozean ist ein wichtiger Faktor bei der Regulierung des atmosphärischen Kohlenstoffdioxids, welches eines der wichtigsten Treibhausgase ist. Um weiter in dieser Richtung forschen zu können, müssen flächendeckend Messdaten vorhanden sein. Im Rahmen des OceanoScientific® Projektes wurde ein Messsystem der Firma SubCTech (Kiel, Deutschland) entwickelt, welches auf zwei Segelschiffen im Nord- und Südatlantik im Einsatz war. Ziel dieser Arbeit ist es, die Messdaten des $p\text{CO}_2$ -Sensors zu prozessieren und zu bewerten. Dazu wurden im ersten Teil dieser Arbeit die Sensordaten einer Qualitätskontrolle unterzogen und kalibriert. Die CO_2 -Verteilung und die Variabilität im Nord- und Südatlantik konnte anschließend aus dem Datensatz gut erfasst werden. Um die Qualität der Daten abschätzen zu können, wurden Referenzdaten aus einer Klimatologie und des SOCAT-v2-Datensatzes verwendet. Da die Fahrabschnitte teils in entlegenen Regionen des Atlantiks stattfanden, konnte nur ein reduzierter Referenzdatensatz erstellt werden. Die Referenzdaten zeigen gegenüber den Daten des Nordatlantiks eine mittlere Abweichung von $64 \mu\text{atm}$ und gegenüber dem Südatlantik $34 \mu\text{atm}$. Dieser Vergleich weist keine systematischen Abweichungen zwischen Referenz- und Sensordaten auf, so dass die autonomen Messungen auf diesen Segelschiffen allgemein als recht robust einzustufen sind.

3. Einleitung

Der globale Klimawandel und die damit einhergehende Erderwärmung sind aus wissenschaftlicher Sicht auf eine Erhöhung von Treibhausgasen in der Atmosphäre zurückzuführen, wobei vor allem Kohlenstoffdioxid (CO_2) von entscheidender Relevanz ist. Berichte legen vor, dass das CO_2 in der Atmosphäre so hoch ist wie noch nie zuvor in den zurückliegenden 800 000 Jahren (IPCC, 2013). Der hohe CO_2 -Ausstoß sei vor allem anthropogener Natur.

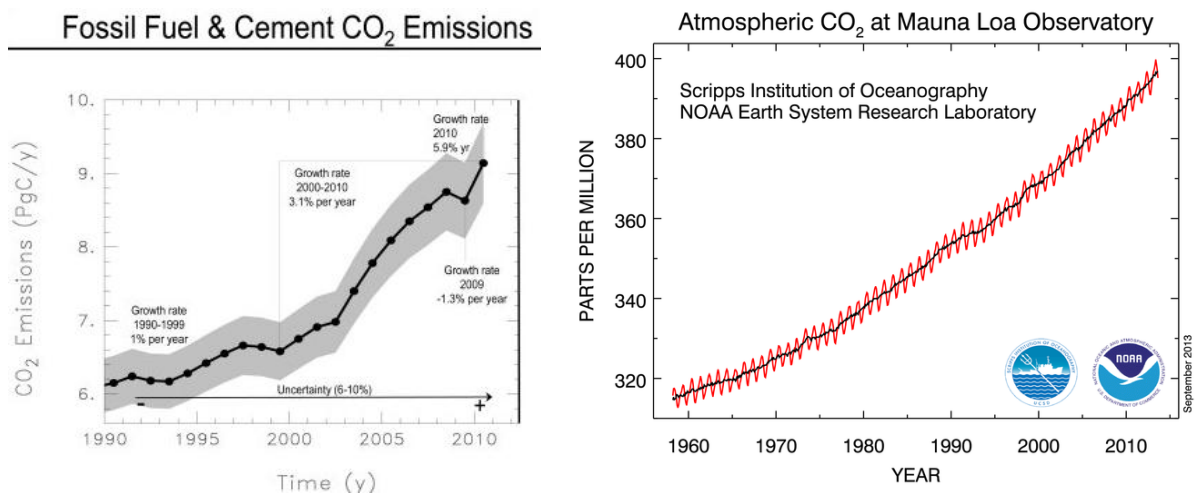


Abb. 1 & 2: Auf der linken Abbildung ist die erhöhte Steigerung des anthropogenem CO_2 -Ausstoßes pro Jahr zu erkennen, welche seit dem Jahr 2000 einen jährlichen Zuwachs um 3.1% hat (Friedlingstein et al., 2010). Die Abbildung rechts zeigt den Anstieg der Konzentration von CO_2 über den Zeitraum von 50 Jahren, in dem ein Anstieg von ca. 80 ppm CO_2 zu erkennen ist (Mauna Loa Observatory, 2013).

Eine immer steigende Konzentration von CO_2 in der Atmosphäre ist somit wissenschaftlich erwiesen. Der IPCC Bericht warnt bei weiterem ungebremsten Ausstoß von CO_2 vor einer Veränderung des Klimasystems, was eine dramatische Auswirkung auf das Wetter und den Ozean hat.

Das marine CO_2 -System ermöglicht es dem Ozean Kohlenstoffdioxid sowohl als anorganischen als auch organischen Kohlenstoff aufzunehmen und im Meerwasser zu speichern. Weniger als 1 % liegt davon als gasförmiges CO_2 vor (Körtzinger, A., 2010). Im Meerwasser sind verschiedene Messgrößen voneinander abhängig. Sind die Messgrößen des gelösten anorganischen Kohlenstoffs (DIC) und das Maß für das Säurebindungsvermögen

3. Einleitung

(Gesamtalkalinität, TA) bekannt, so sind auch der pH-Wert und der $p\text{CO}_2$ -Wert genau bestimmbar. Aus diesen Messgrößen ist die Aufnahme/Abgabe von CO_2 aus/an die Atmosphäre, die Primärproduktion, die Respiration, die Kalzifizierung und die Kalklösung kalkulierbar. Der $p\text{CO}_2$ -Wert ist für den Austausch von CO_2 zwischen der Atmosphäre und dem Ozean verantwortlich und deshalb vor allem im Hinblick auf den Klimawandel interessant. Der $p\text{CO}_2$ beschreibt den Partialdruck des Kohlenstoffdioxids, welcher laut dem Henryschen Gesetz mit der gelösten Konzentration davon im Gleichgewicht liegt:

$$p\text{CO}_2 = \frac{C\text{O}_2(aq)}{K_0}$$

K_0 beschreibt in der Gleichung die Henry-konstante.

Der Ozean teilkompensiert den CO_2 -Anstieg in der Atmosphäre und somit auch das Fortschreiten des Klimawandels, indem er 2.0 ± 0.9 Gt Kohlenstoff pro Jahr aufnimmt. Das entspricht 25% des jährlichen anthropogen ausgestoßenen CO_2 auf der Erde (Takahashi et al., 2009), womit der Ozean einen großen Einfluss auf das globale Klima hat. Um die Wechselwirkung zwischen Ozean und Atmosphäre präziser untersuchen und quantifizieren zu können, bedarf es einer Vielzahl an räumlich und zeitlich hochaufgelösten $p\text{CO}_2$ -Messungen im Ozean. Zu diesem Zweck wurden Studien durchgeführt wie die Takahashi-Studie, bei der eine Klimatologie erstellt wurde, die 3 Millionen Messungen über einen Zeitraum von 43 Jahren der Meeresoberfläche enthält (Takahashi et al., 2009). Die Messwerte wurden in einem Bereich von $4^\circ \times 5^\circ$ gemittelt und über den Globus interpoliert, um auch für wenig untersuchte Bereiche des Meeres eine Vorhersage treffen zu können.

3. Einleitung

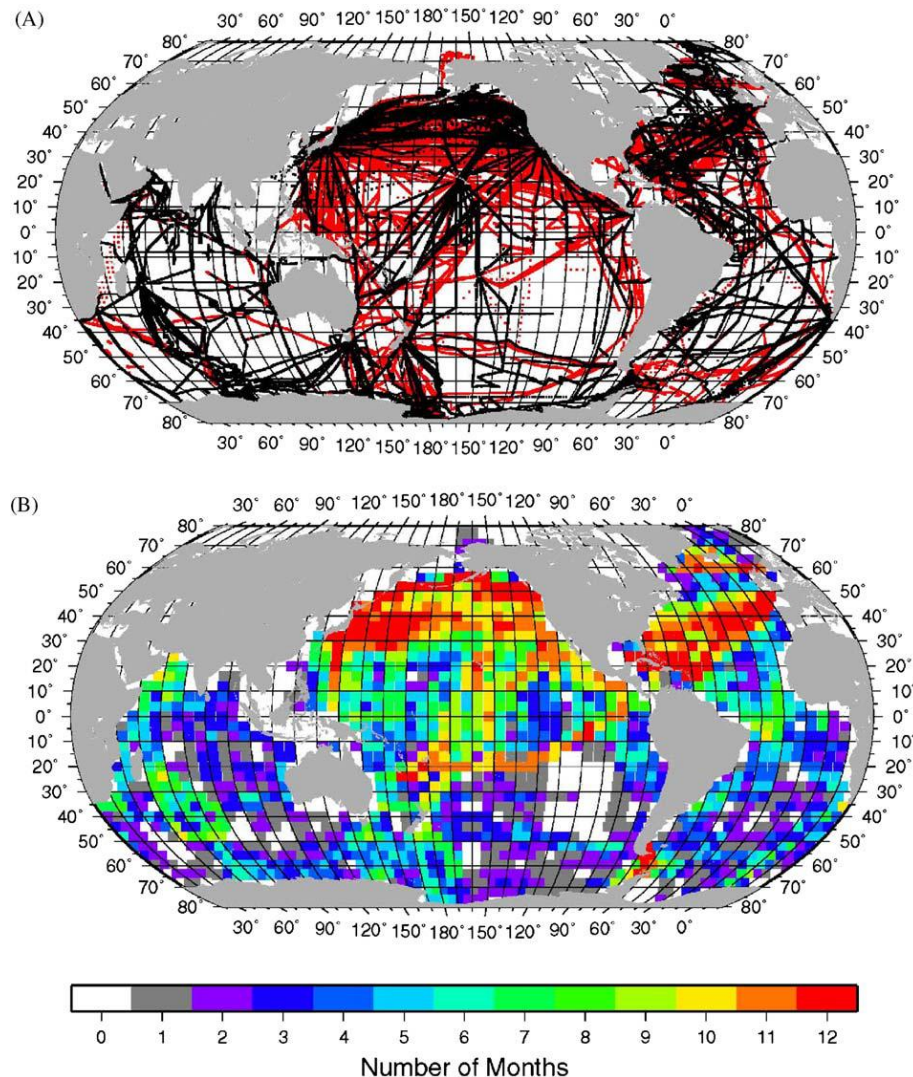


Abb. 3: In Abb. (A) sind die Messungen über den gesamten Globus zu sehen. Die schwarzen Messpunkte sind im Takahashi et al., 2002 und die roten Messpunkte sind zu den in dieser Arbeit genutzten Takahashi et al., 2009 hinzugekommen. In Abb. (B) sind die in (A) erwähnten Messungen in 4° x 5° Pixel unterteilt und nach der Anzahl der vorhandenen Monate pro Pixel farblich unterlegt.

Jedoch ist die räumlich als auch zeitliche Abdeckung der Daten nicht befriedigend, so dass weitere Messungen des Ozeans wichtig sind. Um diese Situation zu verbessern, wurde im Rahmen des OceanoScientific® Projektes ein autonomes $p\text{CO}_2$ Messsystem der Firma SubCTech (Kiel, Deutschland) auf zwei Segelschiffen für eine Pilotstudie betrieben. Die Fahrtabschnitte befanden sich teils in Regionen, welche in Abbildung 3 klar als unzureichend beprobt identifiziert werden können. Im Rahmen dieser Arbeit wird untersucht, ob solche Messungen das Potential haben, zu einer besseren räumlichen Abdeckung der CO₂-Messungen beizutragen.

4. Sensordaten

4.1. OceanoScientific®

Das Projekt OceanoScientific® entstand 2005 mit dem Ziel, ozeanografische Messdaten des Atlantiks durch eine unkomplizierte Installation eines speziellen Messsystems auf Schiffen verschiedener Bauarten zu sammeln. Auf diese Weise konnten kostengünstig wissenschaftliche Messdaten sowohl im Ozean, als auch in der Atmosphäre erhoben werden. Nach ersten Erprobungen auf kürzeren Fahrabschnitten, wurde das System bei längeren Expeditionen erprobt, darunter 2012 auf der Fahrt der *La Louise* im Nordatlantik und 2013 auf der Fahrt der *Bark Europa* im Südatlantik.

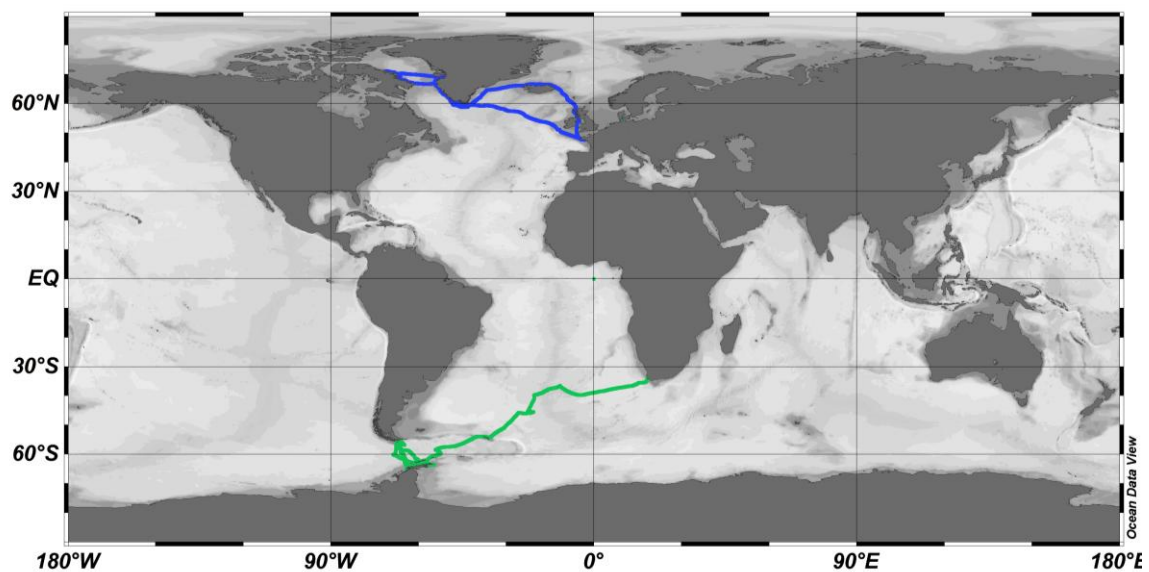


Abb. 4: Routen der *La Louise* (Blau) und der *Bark Europa* (Grün)

4.2. Messaufbau

Das Messsystem zeichnet sich durch seine kleine Bauweise, einen geringen Energieverbrauch und minimalen Wartungsaufwand aus. Das System umfasst jeweils 6 Sensoren für die Messung von Werten der Atmosphäre und der Wasseroberfläche. Zudem ist es mit einem GPS-Sender ausgestattet, sodass die erhaltenen Daten dem jeweiligen Ort zugeordnet werden können. Es können jedoch auch problemlos weitere Sensoren durch das „Plug & Play“-Prinzip integriert werden. Für die Messung des Wassers wird dieses durch einen Filter in die Pumpe transportiert. Von da aus durchquert das Wasser einen sogenannten Debubbler, welcher Luftblasen als auch Sedimentrückstände entfernt, und anschließend den eigentlichen $p\text{CO}_2$ -Sensor. Im Sensor diffundiert das CO_2 durch die Membran des Sensors, während das Wasser den Thermosalinographen durchquert und anschließend durch den Auslass ins Meer zurück gelangt. Das diffundierte CO_2 gelangt in den LI-COR-Analysator (LI-COR® Biosciences LI-840x), durch den die Absorption des IR-Lichts detektiert und in ein Signal umgewandelt und anschließend durch ein Softwareprogramm in $p\text{CO}_2$ umgerechnet wird. Der $p\text{CO}_2$ -Sensor hat die Möglichkeit eine regelmäßige Nullpunktmessung durchzuführen. Dies ist durch Gaseingänge im Sensor möglich, durch die ein definiertes Gas gemessen und so die Drift des Sensors bestimmt werden kann.

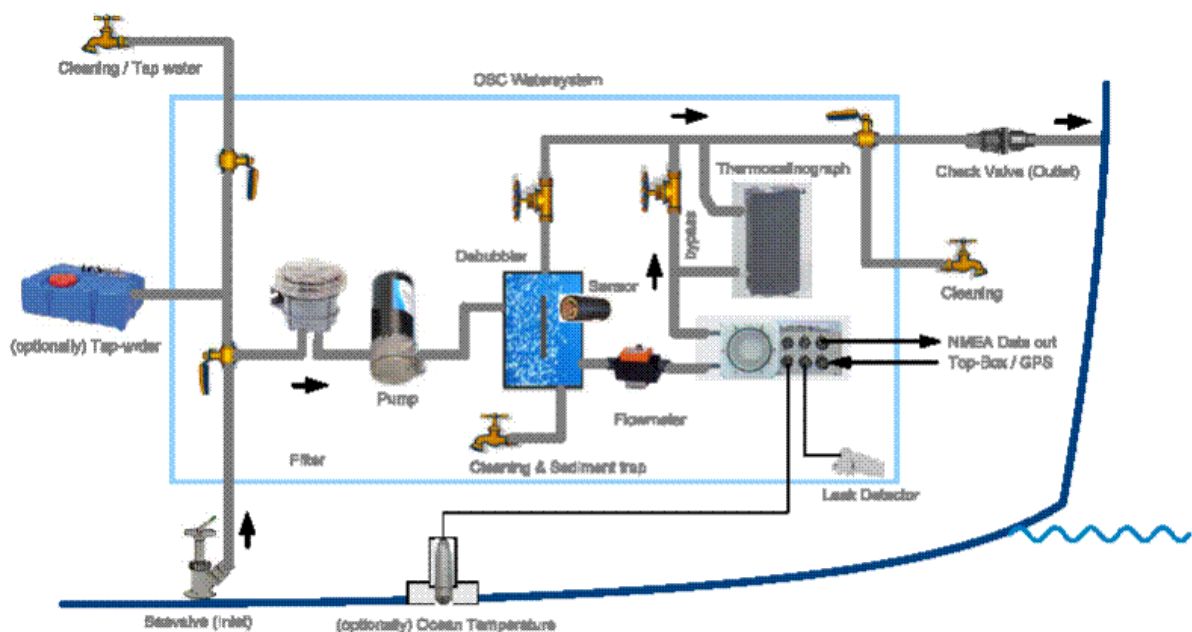


Abb. 5: Schematische Darstellung des Messsystems

4. Sensordaten



Abb. 6&7: Das Messsystem wurde auf der *La Louise* (links) und der *Bark Europa* (rechts) getestet

Zu den gemessenen Parametern der Wasseroberfläche gehören Temperatur, Leitfähigkeit, Salzgehalt und CO₂-Konzentration. An der Luft können Daten des Luftdrucks, der Luftfeuchtigkeit, der Temperatur, der Windgeschwindigkeit und der Windrichtung gewonnen werden.

4. Sensordaten

4.3. Prozessierung der Messdaten

Im Folgenden wird die Bearbeitung der erhaltenen Datensätze beschrieben, welche in den einzelnen Teilschritten zuerst die Daten der *La Louis* und anschließend der *Bark Europa* zeigt. Bei den Fahrten wurde alle 10 Sekunden Messwerte automatisch erfasst und gespeichert, welche für die weitere Auswertung auf ein 1-Minuten Messintervall reduziert worden sind (Einzelwerte ohne Mittelung). Die Messwerte des Sensors überstiegen in einigen Teilen der Messung realistische Werte. Dies galt besonders für die $x\text{CO}_2$ -Messwerte.

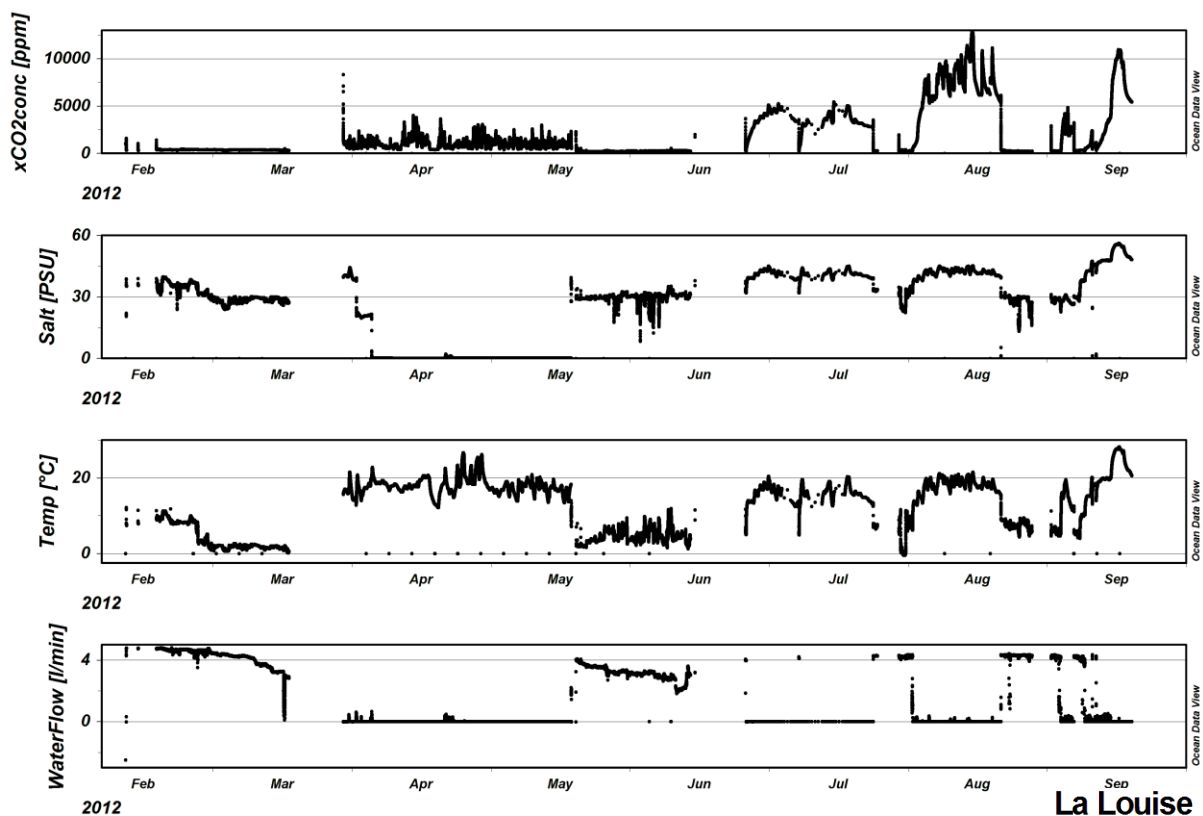


Abb. 9: Die gemessene CO_2 -Konzentration, die Temperatur, der Salzgehalt und der Wasserfluss durch die Pumpe des Systems zeigen eine Abhängigkeit zueinander.

Anhand der oben gezeigten Abbildung ist zu erkennen, dass die Qualität der Daten vom Wasserfluss abhängig ist. So kann man bsw. die gleichen Ausschläge der drei Messparameter zwischen Juli und August zu beobachten, während der Wasserfluss die meiste Zeit still stand. Die $x\text{CO}_2$ -Werte als auch der Salzgehalt sind aufgrund des stehenden Wassers im Sensor

4. Sensordaten

verfälscht. Die Qualität dieser Werte wurde anhand des Wasserflusses durch die Pumpe ermittelt. Für qualitativ zuverlässige Werte musste der Wasserfluss über 2 l/min liegen.

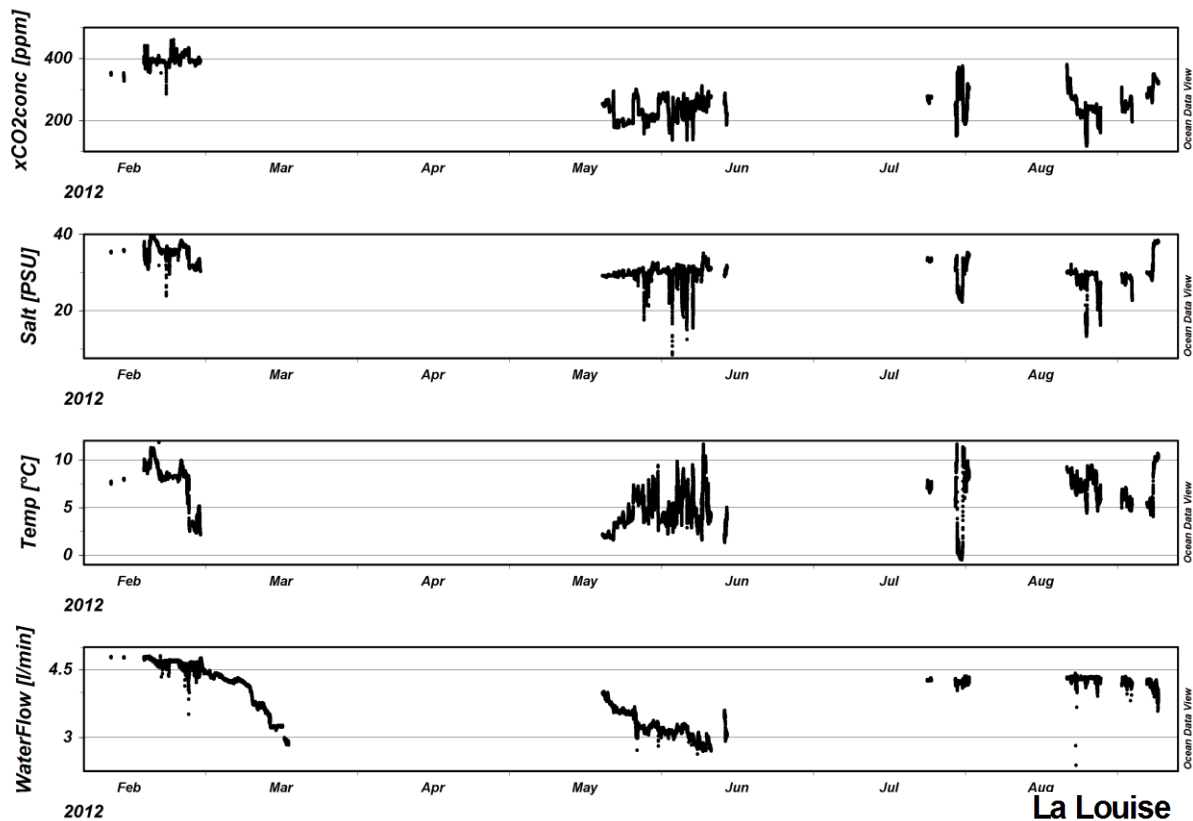


Abb. 10: Die Abbildung zeigt die vorhandenen Daten, nachdem sie in Abhängigkeit des Wasserflusses qualitativ gefiltert wurden.

Auf gleiche Weise musste der Datensatz der *Bark Europa* bearbeitet werden. Wie in der Abbildung 11 zu entnehmen ist, war hier im meisten Teil der Expedition ein guter Wasserfluss vorhanden. Jedoch ist auch hier die Abhängigkeit der Daten untereinander zu sehen, sobald der Wasserfluss nicht hoch genug ist. Zudem ist anzumerken, dass trotz gutem Wasserfluss der Salzgehalt im April ungewöhnlich hoch lag. Was zu dieser Anomalie führte, wurde nicht weiter untersucht, da der Fokus dieser Arbeit auf die Messwerte des CO₂ lag.

4. Sensordaten

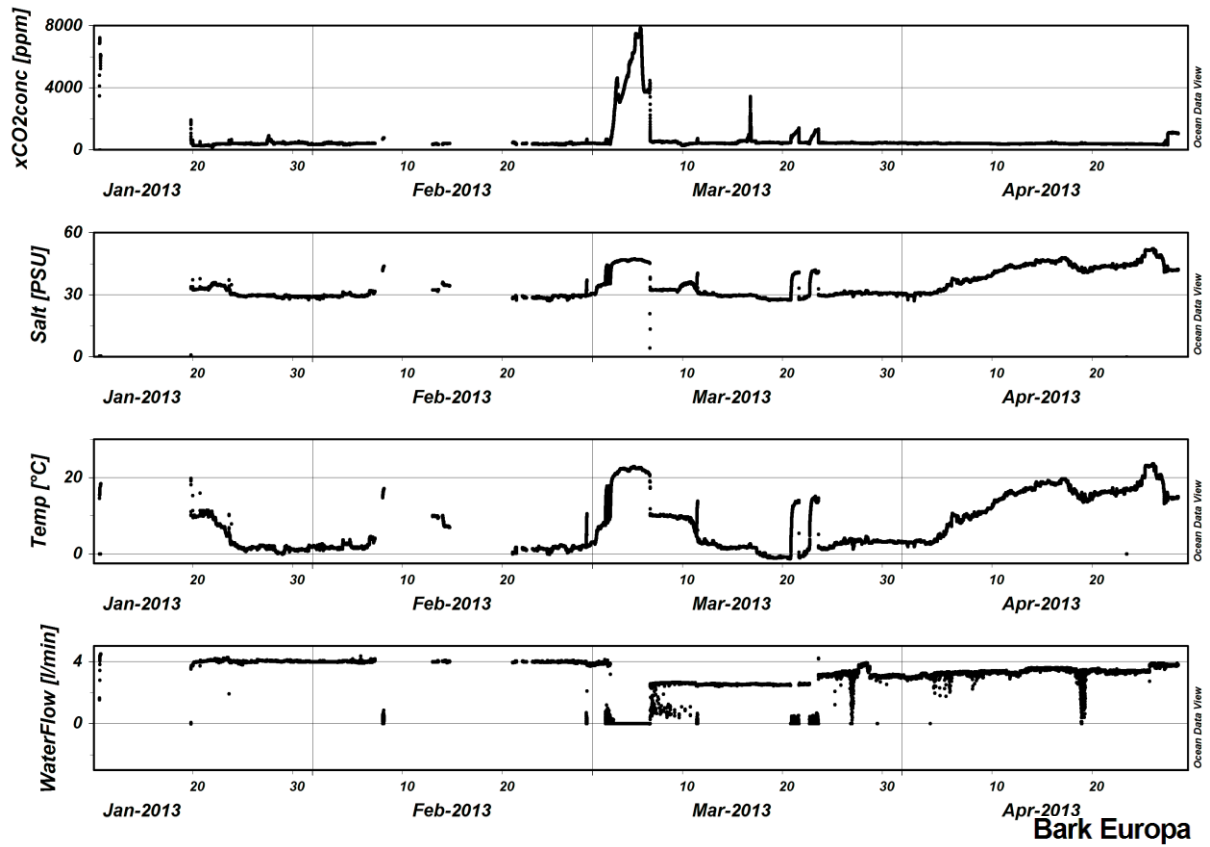


Abb. 11: Die Messdaten, bevor sie anhand des Wasserflusses qualitativ gefiltert wurden.

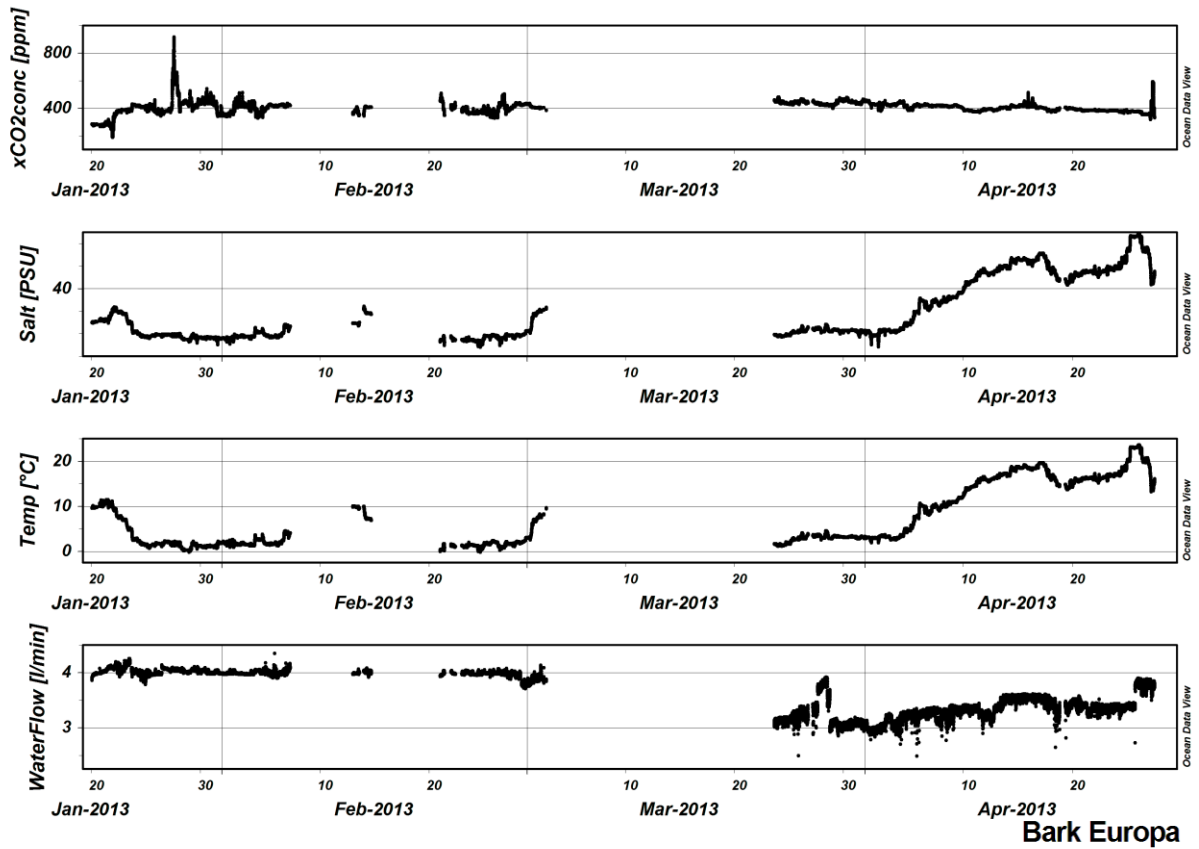


Abb. 12: Diese Abbildung zeigt die qualitativen Messdaten der *Bark Europa*.

4. Sensordaten

Sowohl bei der *La Louise*, als auch bei der *Bark Europa* kamen Störungen mit der Pumpe vor bzw. die Pumpe musste ausgeschaltet werden. So sind bsw. bei der *La Louise* Ende März Sedimente in die Pumpe gelangt, was zum Ausfall der Pumpe führte. Die Pumpe wurde repariert und erst Ende Mai wieder in Betrieb genommen. Nach Filterung der Daten unter diesen Voraussetzungen, konnte gerade bei dem Datensatz der *La Louise* ein erheblicher Teil der Daten nicht für die weitere Auswertung verwendet werden (s. Abb. 10).

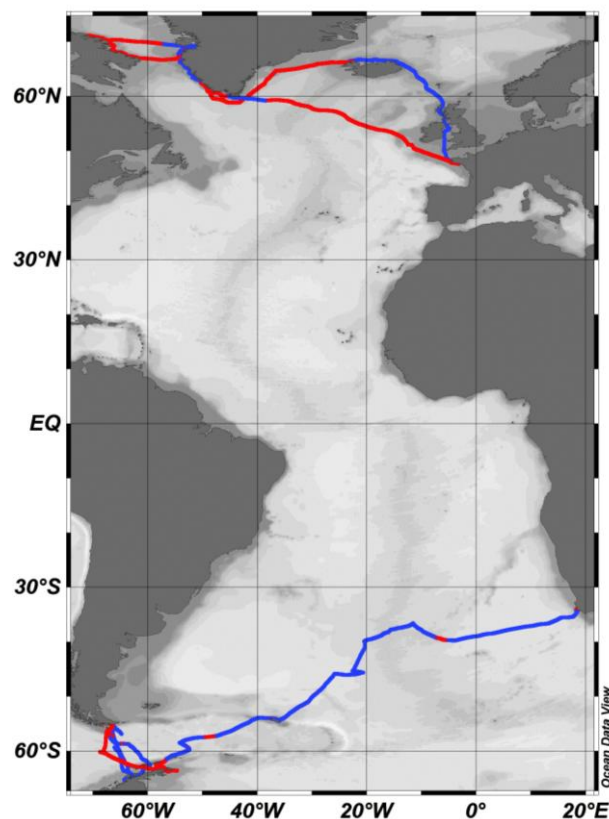
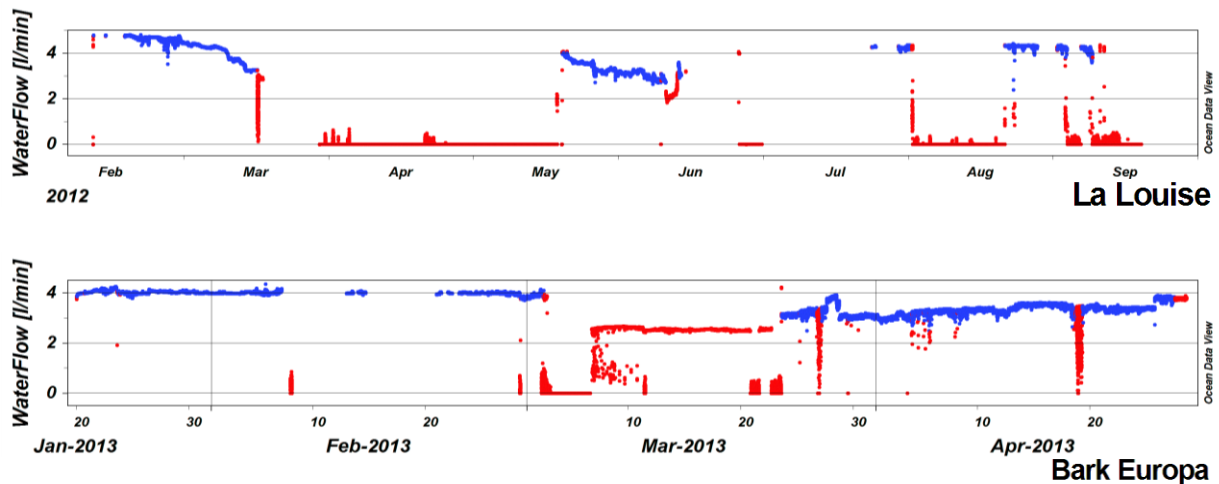


Abb. 13-15: Oben sind die Wasserflusswerte der *La Louise* und der *Bark Europa* aufgetragen, nach welchen die Daten qualitativ gefiltert worden sind. Die guten Werte sind blau und die schlechten Werte rot hinterlegt. Unten ist zu erkennen, welche Routenabschnitte durch das qualitative Filtern weggefallen sind.

4. Sensordaten

Um aussagen zu können, wie genau die Messwerte des Sensors sind, mussten die vorhandenen CO₂-Konzentrationen umgerechnet werden, um sie mit Referenzdaten vergleichen zu können. Dazu wurde aus dem Molenbruch des CO₂ der Partialdruck errechnet.

$$pCO_2 = xCO_2 \times \frac{p_{\text{Messzelle}}}{1013.25}$$

Die Daten wurden anschließend in die Fugazität (fCO_2) umgerechnet, um mit den Referenzdaten verglichen werden zu können (Dickson A.G. & Goyet C., 1994)

$$\begin{aligned} fCO_2 = pCO_2 \times \exp \big(& (-1636.75 + 12.0408 \times SST - 0.0327957 \times SST^2 \\ & + 0.0000316528 \times SST^3 + 2 \times (57.7 - 0.118 \times SST)) \\ & \div (82.0578 \times SST) \big) \end{aligned}$$

4.4. Kalibrierung

IR-Detektoren driften mit der Zeit, das heißt sie messen von Zeit zu Zeit einen höheren oder niedrigeren Gaswert als eigentlich vorhanden, so dass die Messdaten sich verfälschen können. Gründe dafür können eine immer poröser werdende Membran sein. Allerdings können auch Temperaturschwankungen im System oder eine stetig schwächer werdende IR-Lampe eine Drift im System verursachen (Fietzek et al., 2013). Das Messsystem konnte eine tägliche Nullpunktmessung durchführen und so die Drift erfassen, so dass die verfälschten Messdaten später anhand dieser Messung korrigiert werden können. Aufgrund technischer Probleme wurden diese Nullpunktmessungen jedoch nicht durchgeführt. Aus diesem Grund konnten die Messwerte nur durch eine jeweilige Vor- und Nachkalibrierung für jede der beiden Fahrten korrigiert werden.

| La Louise | Referenz (μatm) | Sensor (μatm) | Vorfaktor |
|-----------|------------------------------|----------------------------|---------------|
| vor | 0,00 | 0,07 | a 0.000010695 |
| | 205,10 | 204,54 | b 0.99911 |
| | 286,50 | 285,88 | c -0.55149 |
| | 399,70 | 400,01 | |
| | 499,30 | 500,61 | |
| | 622,40 | 626,14 | |
| | 756,20 | 762,33 | |
| | 1003,00 | 1011,58 | |
| nach | 0,00 | 20,20 | a 0.00013941 |
| | 299,50 | 260,06 | b 0.79613 |
| | 418,00 | 377,77 | c 17.69793 |
| | 604,00 | 554,00 | |
| | 994,00 | 945,36 | |

| Bark Europa | Referenz (μatm) | Sensor (μatm) | Vorfaktor |
|-------------|------------------------------|----------------------------|---------------|
| vor | 0,00 | 0,11 | a 0.000030252 |
| | 299,50 | 297,43 | b 0.98295 |
| | 418,00 | 418,02 | c 0.36262 |
| | 604,00 | 603,61 | |
| | 994,00 | 1007,60 | |
| nach | 0,00 | 8,95 | a 0.000072515 |
| | 299,50 | 278,04 | b 0.90062 |
| | 418,00 | 398,47 | c 7.35068 |
| | 598,00 | 574,65 | |
| | 1011,00 | 991,17 | |

Abb. 16: Die Referenzwerte und die Sensormesswerte wurden gegeneinander aufgetragen und dadurch die Vorfaktoren der Polynomgleichung bestimmt

4. Sensordaten

Mit dem System wird ein definiertes Gas gemessen und der gemessene Wert wird gegen die tatsächlichen Werte aufgetragen.

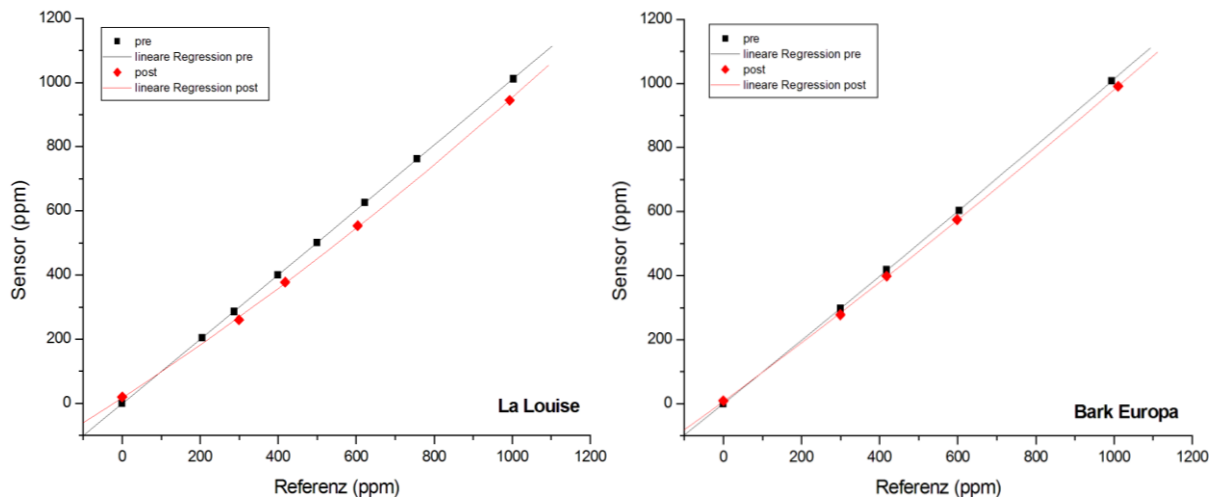


Abb. 17&18: Die Sensor- und Referenzwerte wurden grafisch aufgetragen, um die Vorfaktoren der Vorkalibrierung (schwarze Kurve) und Nachkalibrierung (rote Kurve) zu ermitteln. Eine Vor- und Nachkalibrierung wurde jeweils für die Fahrt der *La Louise* (links) und der *Bark Europa* (rechts) gemacht.

Durch eine Regressionskurve lässt sich eine Polynomgleichung erstellen, mit welcher der Messwert korrigiert werden kann, indem die Vorfaktoren der Funktion der Vorkalibrierung linear mit der Zeit in die Vorfaktoren der Funktion der Nachkalibrierung überführt werden:

$$t(x)_{vor} = a_{vor}x^2 + b_{vor}x + c_{vor}$$

zu

$$t(x)_{nach} = a_{nach}x^2 + b_{nach}x + c_{nach}$$

Die Koeffizienten a, b und c werden einzeln linear in Abhängigkeit der Zeit verändert, hierzu wird eine Geradengleichung in Abhängigkeit der Zeit (t) benutzt, mit d als Steigung und e als y-Achsenabschnitt (Beispiel Koeffizient a):

$$a_i = d * t_i + e$$

$$d = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{a_{nach} - a_{vor}}{t_{nach} - t_{vor}}$$

$$e = \frac{a}{d * t}$$

4. Sensordaten

So kann man für jeden Zeitpunkt $t(x)$ den dazugehörigen Messwert x einsetzen und so die Daten korrigieren. Im Beispiel der Vor- und Nachkalibrierung der *La Louise*-Daten wird die Funktion $f(x) = 0.000333163x^2 + 0.97077x + 0.10260036$ über die Zeit zur Funktion $f(x) = 0.00013941x^2 + 0.79613x + 17.6979304$. Eine lineare Korrektur der Messwerte über die Zeit ist ungenau, da die Drift des Sensors sich während der Fahrt nicht zwingend linear verändert. Jedoch steht zur Korrektur dieser Daten keine andere Möglichkeit zur Verfügung.

Vergleicht man die kalibrierten Sensorwerte mit den unkalibrierten, ist ein deutlicher Unterschied zu erkennen.

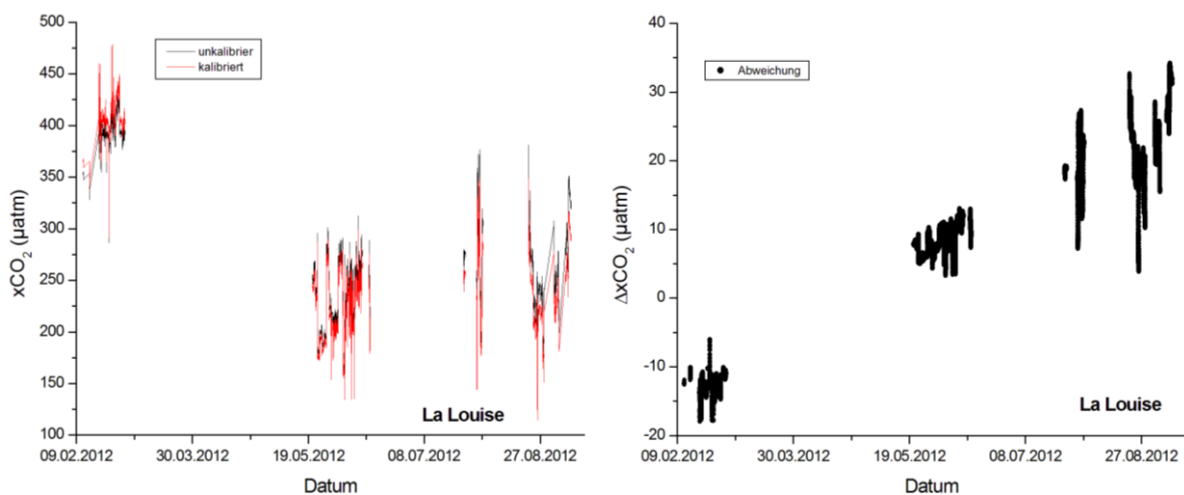


Abb. 19&20: Auf der linken Grafik wurden die Sensorwerte vor (schwarz) und nach (rot) der Kalibrierung grafisch aufgetragen. Auf der rechten Grafik ist die Differenz zwischen den unkalibrierten Sensorwerten und den kalibrierten Werten über die Zeit aufgetragen. Zu sehen ist eine mit der Zeit steigende Drift.

Man kann erkennen, dass die unkalibrierten Werte im Vergleich zu den kalibrierten Werten zuerst zu niedrig sind und mit der Zeit immer höher driften. Dass die unkalibrierten Messwerte schon zu Anfang so weit von den kalibrierten Messwerten liegen, ist ungewöhnlich (vgl. Abb. 22). Es ist anzunehmen, dass zwischen der Kalibrierung im Werk und dem ersten Messtag etwas dazu geführt hat, dass der Sensor noch vor der Inbetriebnahme gedriftet ist.

4. Sensordaten

Bei den Sensordaten der Bark Europa ist ebenso eine Drift aufgetreten, so dass die Daten korrigiert werden mussten. Allerdings ist in der folgenden Abbildung zu sehen, dass der Drift nicht so stark prozessierte, wie bei der *La Louise*. Man kann anhand der Abbildung 22 erkennen, dass die Drift der Daten mit 15 μatm nicht so stark ist wie bei der *La Louise* mit 55 μatm .

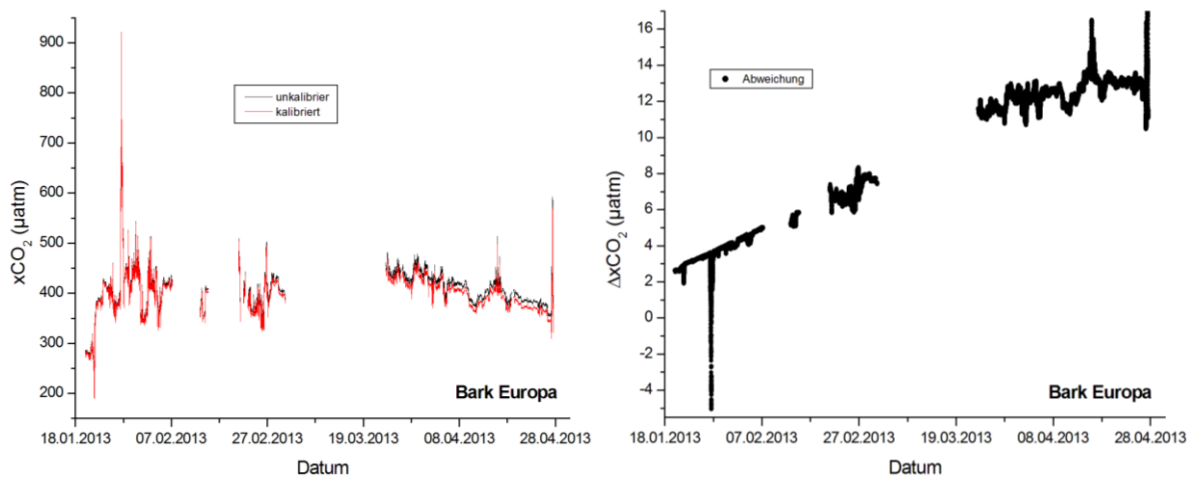


Abb. 21&22: Links wurden die Sensorwerte analog zu Abb. 19 aufgetragen. Auf der rechten Grafik ist die Differenz zwischen den unkalibrierten Sensorwerten und den kalibrierten Werten über die Zeit aufgetragen. Daraus ist eine kleinere Differenz zu erkennen, als bei der *La Louise*.

4.5. CO₂-Verteilung der Expeditionen

Beim Auftragen der $f\text{CO}_2$ -Werte ist nach dem Korrigieren keine große Abweichung von der Norm festzustellen.

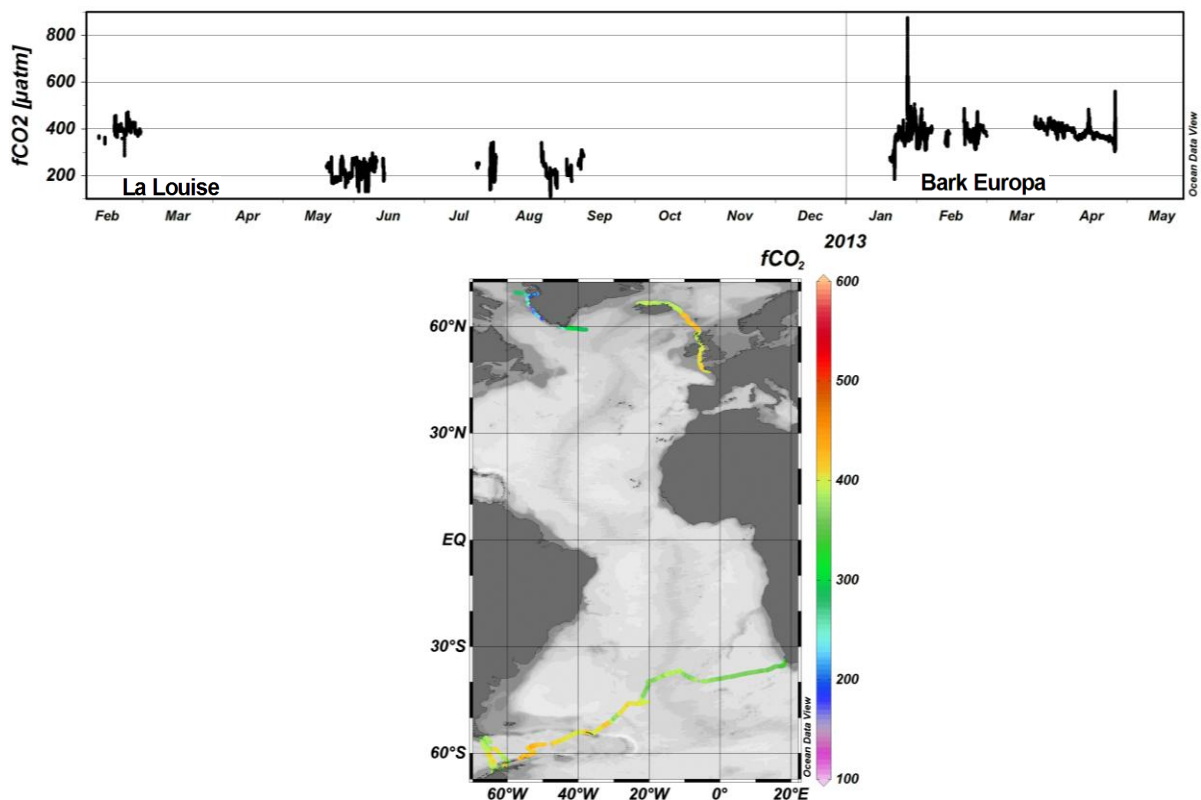


Abb. 23&24: Die $f\text{CO}_2$ -Werte sind für beide Expeditionen sowohl gegen die Zeit aufgetragen (oben), als auch nach geografischer Lage (unten).

In kälteren und küstennahen Regionen (nahe Grönland) ist der $f\text{CO}_2$ -Wert relativ niedrig. Biologische Produktivität nahe bzw. in den Fjorden, in denen sich die *La Louise* häufig aufhielt, könnte die Ursache sein. Im Salzgehalt sieht man außerdem ebenfalls eine hohe Variabilität, welche den Einfluss von Süß- bzw. Schmelzwasser in dieser Region identifiziert (vgl. Abb. 10).

Während der Route der Bark Europa stiegen die Messwerte für $f\text{CO}_2$ am 27.01.2013 bis knapp 900 µatm heran. Grund dafür war das Anlegen der Bark Europa in einer fast

4. Sensordaten

geschlossenen Bucht nahe der antarktischen Halbinsel. Diese Werte wurden nicht weiter berücksichtigt.

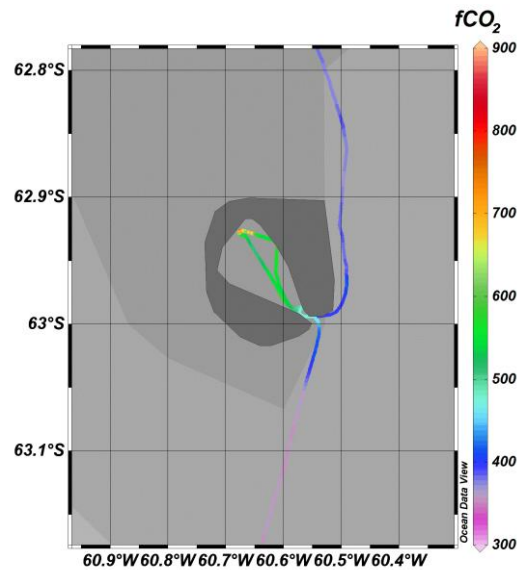


Abb. 25: Hohe Messwerte während des Aufenthaltes der Bark Europa in einer nahezu geschlossenen Bucht.

Zudem ließen sich am Ende der Expedition nahe der südafrikanischen Küste der Bark Europa zwei ozeanographische Phänomene beobachten. Zunächst wurde ein Eddy durch die Daten festgestellt, daraufhin küstennaher Auftrieb.

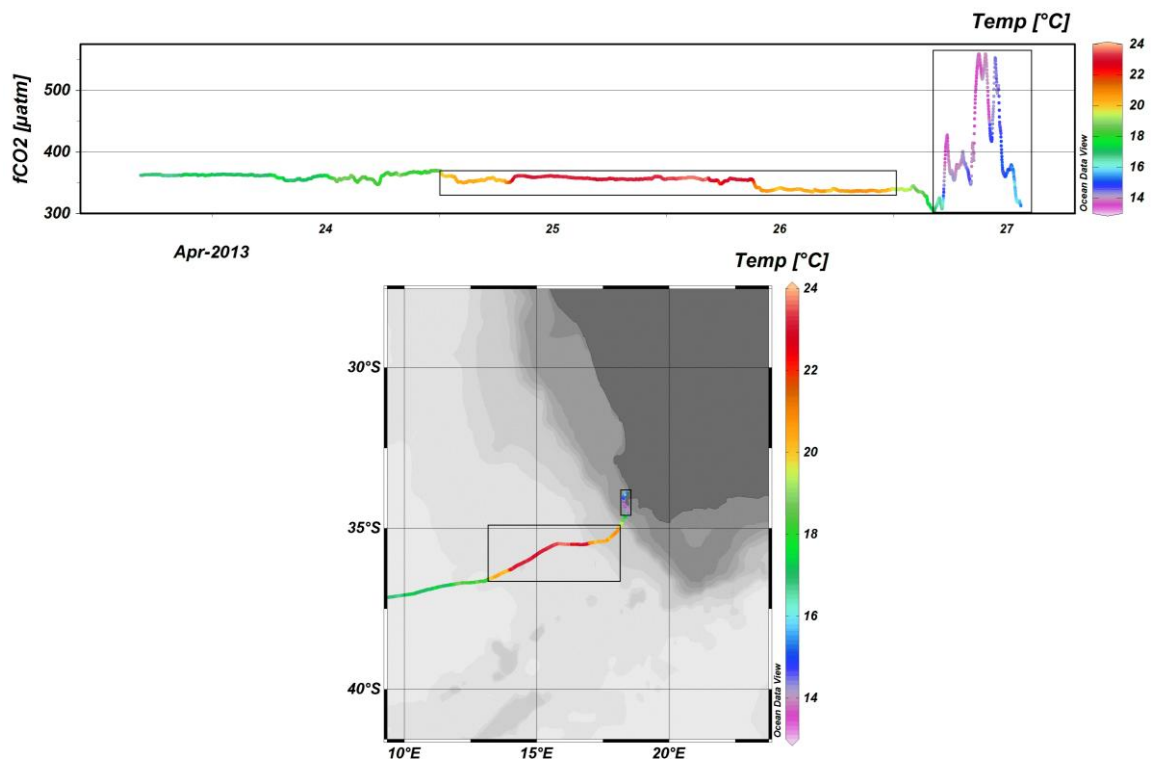


Abb. 26&27: Der Eddy und küstennaher Auftrieb folgen direkt aufeinander vor der Südafrikanischen Küste.

4. Sensordaten

Ein Eddy ist ein Wirbel im Wasser, dessen Außenbahn so schnell rotiert, dass das Wasser innerhalb des Wirbels nahezu isoliert vom restlichen Meerwasser ist. So kann es sein, dass diese eingeschlossenen Wassermassen mehrere Monate lang und hunderte Kilometer weit transportiert werden und damit auch mögliche in dem Eddy entstandene Anomalien, sodass innerhalb der Eddies Werte gemessen werden, die stark von typischen Werten in der Region abweichen. Es gibt Eddies, die rotieren zyklisch, womit sie in ihrem Zentrum des Wasserspiegels leicht anheben. Antizyklische Eddies hingegen haben einen abgesenkten Wasserspiegel in ihrem Zentrum (McGillicuddy et al., 2007). Eddies können einen Durchmesser von mehreren 100 km haben. In den Abbildungen 26&27 ist zu erkennen, dass die Temperatur schlagartig von 18 °C auf 20 °C, und von 20 °C auf 23 °C steigt. Am Ende des Eddies sinkt die Temperatur analog zum Anstieg. Diese schlagartigen Temperaturänderungen weisen auf isolierte Wassermassen hin, wie sie bei einem Eddy vorhanden sind. Der $f\text{CO}_2$ -gehalt variiert an den Grenzen des Eddies ebenfalls um 5 μatm . Als möglicher Ursprung der isolierten Wassermassen kommt der Indische Ozean in Frage, dessen Agulhasstrom warmes und salzreiches Wasser entlang der Ostküste Afrikas transportiert (Lutjeharms, 2007).

Küstenauftrieb ist ein Auftrieb unterer Wassermassen, welcher nur unter bestimmten geografischen Voraussetzungen stattfinden kann. Durch den starken Wind und dem damit verbundenen Ekman Transport wird das Wasser von der Küste abgedrängt. Auf diese Weise wird Wasser aus den tieferen Schichten an die Oberfläche befördert. Diese tieferen Wasser sind deutlich kühler und nährstoffreich. Zudem hat diese Wasserschicht, aufgrund von Respiration in der Tiefe und die durch mangelnden Lichteinfall fehlende Photosynthese, einen hohen CO_2 -Wert. Anhand der Abbildung 26 ist zu erkennen, dass an der südafrikanischen Küste neben dem plötzlichen Anstieg von $f\text{CO}_2$, auch die Temperatur stark abnimmt.

Zur Bestätigung dieser Phänomene wurden Satellitenbilder für das zutreffende Datum in Betracht gezogen:

4. Sensordaten

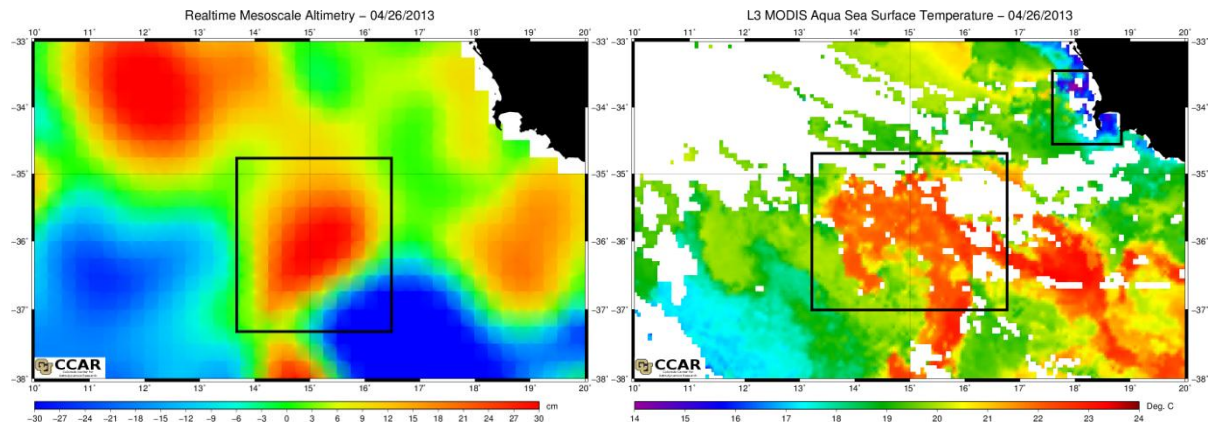


Abb. 28&29: Der linke Graf ist eine Altimetrie, welche einen um ca. 25cm erhöhten Wasserspiegel anzeigt. Das ist ein Anzeichen für einen zyklischen Eddy. Der rechte Graf zeigt die Temperaturerhöhung am Eddy und die niedrige Temperatur beim Küstenauftrieb

Beim Küstenauftrieb steigt der Nährstoffgehalt an, was zu erhöhter biologischer Produktivität an der Oberfläche führt. Dies ist anhand der Messung der Chlorophyllkonzentration in Abbildung 30 nachzuweisen.

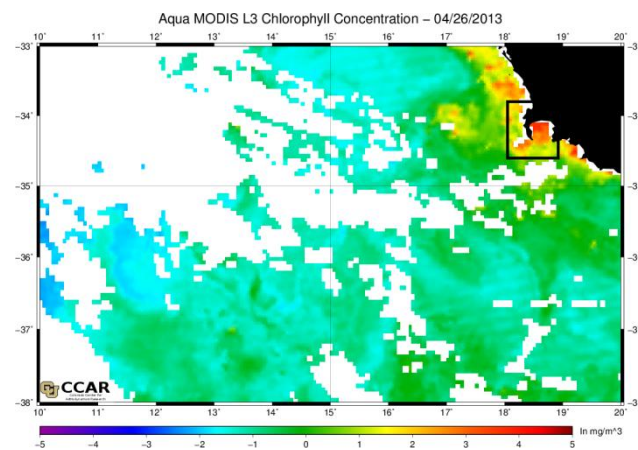


Abb. 30: An der Küste Südafrikas kann man eine hohe Chlorophyllaktivität sehen, was die Vermutung des küstennahen Auftriebs bestätigt.

5. Referenzdaten

Um die Referenzdaten mit den Sensordaten vergleichbar zu machen, müssen die Referenzdaten dem gleichen Zeitraum und dem gleichen Ort entsprechen. Die meisten Übereinstimmungen in Hinsicht dieser Kriterien gab es bei dem SOCAT-v2-Datensatz (Bakker et al., 2013) und bei der Klimatologie von Takahashi (Takahashi et al., 2009).

5.1. SOCAT-v2

Der SOCAT-v2-Datensatz umfasst über 10.1 Millionen fCO_2 -Datenpunkte verschiedener Fahrten, welche in einem Zeitraum von beinahe 40 Jahren gesammelt wurden. Zunächst wurden alle enthaltenen Expeditionen der SOCAT-v2-Daten auf die Routen der Bark Europa und der *La Louise* eingegrenzt. Die Routen der Bark Europa und der *La Louise* wurden in Pixel von maximal 5° Längengrad und 2.5° Breitengrad eingeteilt und die jeweiligen räumlichen Überschneidungen der SOCAT-v2-Daten darauf eingegrenzt. Die Referenzdaten, die nicht im jahreszeitlichen Zeitraum zutrafen, wurden aussortiert. Die einzelnen Fahrten innerhalb des Pixels wurden gemittelt und auf die gleiche Temperatur der Sensordaten normiert (Takahashi et al., 1993).

$$fCO_{2,is} = fCO_{2,eq} \times \exp(-0.0423 \times (T_{eq} - T_{is}))$$

Anschließend wurden die Fahrten, die aus verschiedenen Jahren stammten, auf das jeweilige Jahr der Sensordaten normiert, indem die Referenzwerte durch den jährlichen Anstieg des CO_2 -gehaltes im Ozean für den jeweiligen Ort extrapoliert wurden. Hierfür wurden die Werte der Klimatologie (Takahashi et al., 2009) verwendet bis auf den Bereich in Südafrika, da für diese Region keine Angaben vorlagen. Hierfür musste aus den CO_2 -Werten der Atmosphäre (GLOBALVIEW- CO_2 , 2012) der Jahresanstieg ermittelt werden. Aus den normierten Werten aller Daten für den jeweiligen Pixel wurden die Mittelwerte gebildet.

5. Referenzdaten

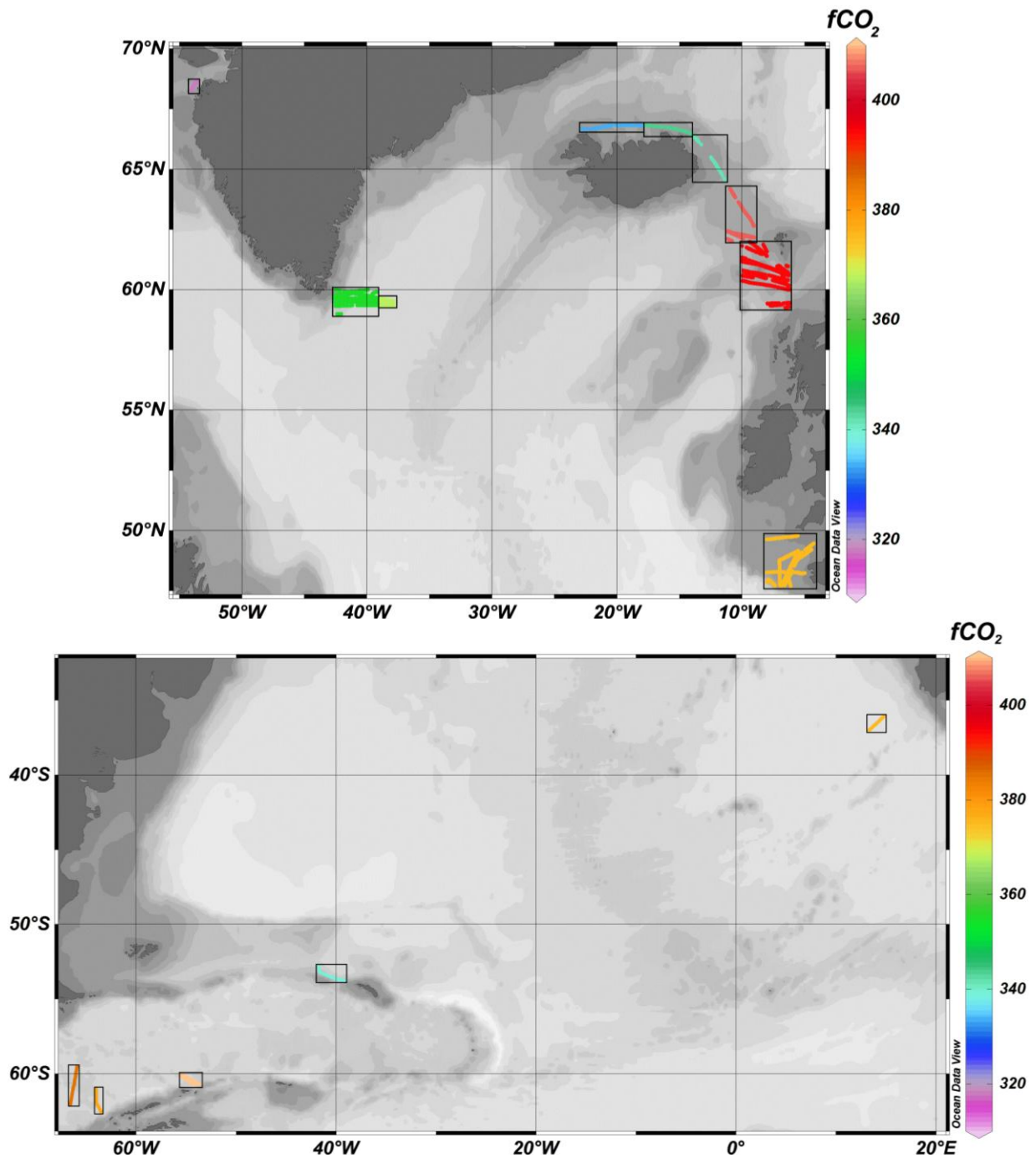


Abb. 31&32: Es wurden Datenpixel entlang der Route der *La Louise* (oben) und der *Bark Europa* (unten) erstellt. Diese beinhalten einen normierten $f\text{CO}_2$ -Wert, womit die Sensordaten verglichen werden können.

5.2. Takahashi Klimatologie

Die Datenpunkte der Klimatologie bestehen zu einem großen Teil aus den SOCAT-v2-Datensatz und sind für jeden Monat (bezogen auf das Referenzjahr 2000) über den ganzen Ozean in $4^\circ \times 5^\circ$ -Datenpunkte interpoliert.

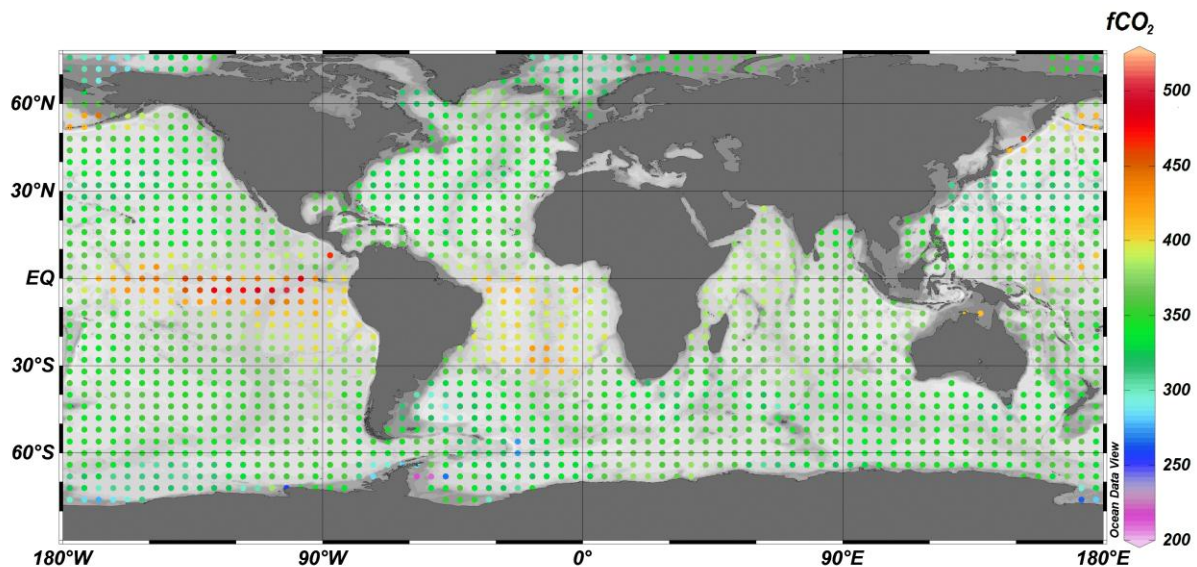


Abb.33: In dieser Abbildung ist exemplarisch die Klimatologie für März abgebildet.

Vorteil davon ist eine flächendeckende Abdeckung als Referenz für die Sensordaten, was beim SOCAT-v2-Datensatz für die Route der Bark Europa, aufgrund der lückenhaften Abdeckung von Datenpunkten, schwierig war. Es muss jedoch auch bedacht werden, dass mangelnde Abdeckung der SOCAT-v2-Daten auch eine geringe Datengrundlage für die Interpolation in dieser Region bedeutet. Für die Referenz wurden die Datenpixel im Bereich der Routen von Bark Europa und *La Louise* eingegrenzt und die jeweiligen Monate der Klimatologie dem Fahrtverlauf eingeteilt. Die Messpunkte wurden auf die Wassertemperatur und das Jahr der Sensordaten normiert (siehe Abschnitt SOCAT-v2). Anschließend wurde aus dem $p\text{CO}_2$ -Wert der $f\text{CO}_2$ -Wert (Kapitel: Prozessierung der Messdaten) errechnet.

5. Referenzdaten

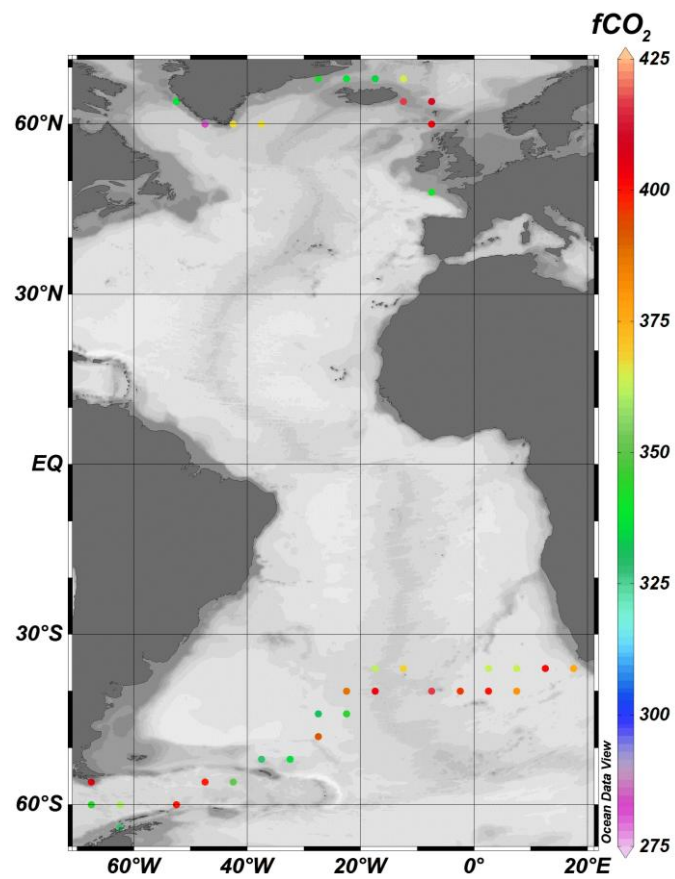


Abb. 34: Die Daten der Klimatologie wurden dem Ort und der dazugehörigen Jahreszeit der Sensordaten zugeordnet.

6. Vergleich der Datensätze

Im Folgenden werden die qualitätskontrollierten Sensordaten der beiden Expeditionen mit denen im vorherigen Kapitel beschrieben Referenz-Datensätzen auf Konsistenz verglichen.

6.1. La Louise

Zunächst werden die kalibrierten Messwerte des Sensors anhand der Fahrt der *La Louise* im Nordatlantik verglichen

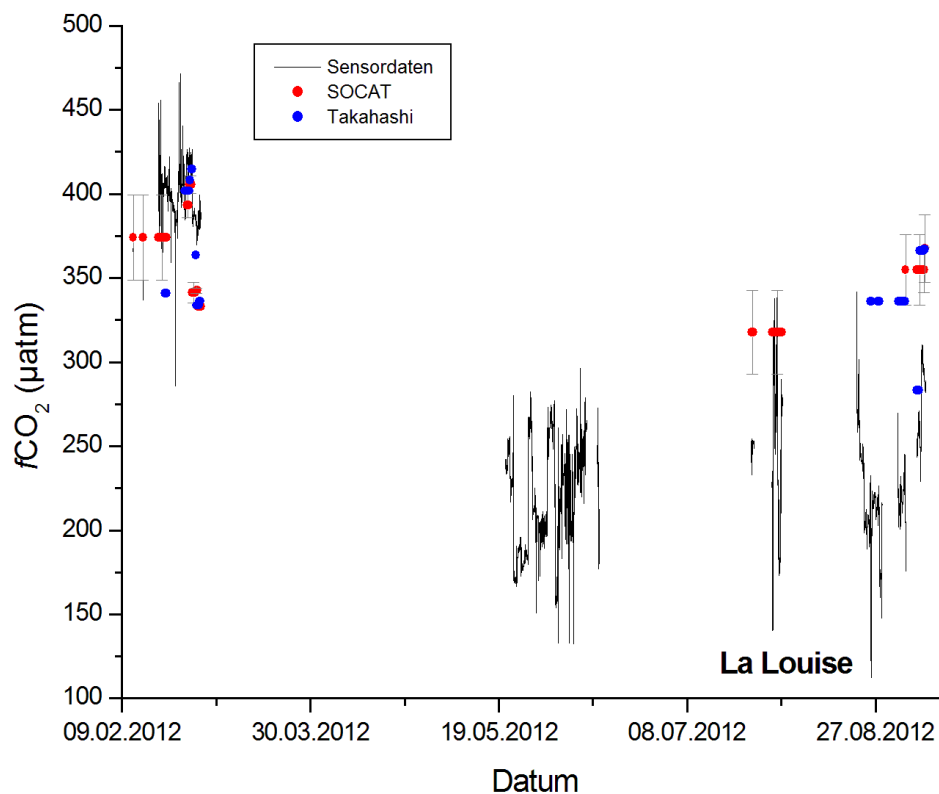


Abb. 35: Zum grafischen Vergleich wurden die Referenzdaten mit den Sensordaten dargestellt. Die Standardabweichung der erstellten Mittelwerte der SOCAT-v2-Daten für den jeweiligen Pixel wurde als Fehlerbalken dargestellt.

Ein Großteil der Sensordaten konnte mit dem SOCAT-v2-Datensatz verglichen werden, da hier eine gute räumliche als auch zeitliche Abdeckung des *La Louise* Fahrtgebietes vorliegt.

6. Vergleich der Datensätze

Ebenso bietet sich hier ein robuster Vergleich mit den klimatologischen Daten (Takahashi et al., 2009) an, da die Klimatologie auf einem Großteil der in SOCAT-v2 enthaltenen Daten basiert und hier somit Artefakte durch großskalige raumzeitliche Interpolationen eher zu vernachlässigen sind. Der Fahrtabschnitt bei Grönland wurde beim Vergleichen vernachlässigt, da sich die *La Louise* überwiegend in küstennahen Gewässern und Fjorden aufhielt, welche durch einen vermehrten Süßwassereintrag gekennzeichnet sind. Insgesamt ist vor allem im ersten Abschnitt der Messungen eine gute Übereinstimmung mit den Referenzdaten zu erkennen. Im letzten Fahrtabschnitt ist jedoch eine deutliche Abweichung zu erkennen.

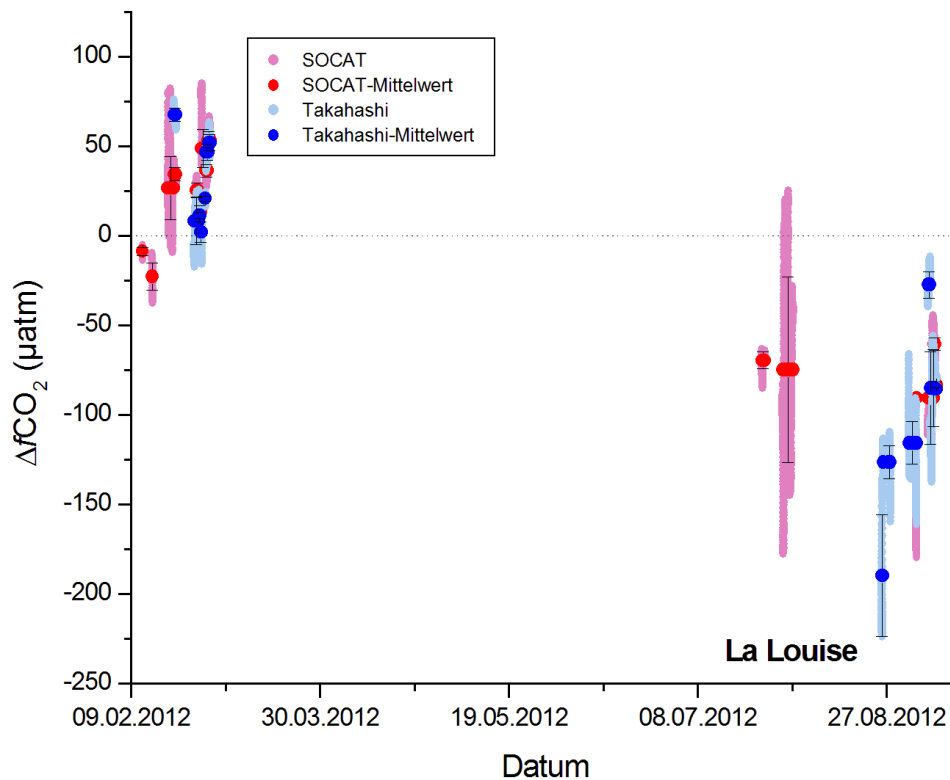


Abb. 36: Die Abweichung der Referenzdaten gegenüber der Sensordaten wurde hier in pink und hellblau dargestellt, welche die Variabilität in den einzelnen Regionen wieder gibt. Weiter wurde der Mittelwert der vergleichenden Abschnitte samt Standardabweichung gebildet, mit denen die Abweichung zu den Referenzdaten verglichen werden kann (rot/blau). Die Standardabweichung der gemittelten SOCAT-v2-Werte wurde als Fehlerbalken hinzugefügt.

6. Vergleich der Datensätze

Abb. 36 zeigt, dass die Abweichung im ersten Teil der verwertbaren Messungen zwischen -23 und $68 \mu\text{atm}$ und im letzten Teil zwischen -190 und $-27 \mu\text{atm}$ liegt. Die mittlere Abweichung liegt bei $64,3 \mu\text{atm}$. Bei dem Vergleich mit den Referenzdaten muss bedacht werden, dass diese durch mehrere Faktoren angepasst worden sind (s. Kapitel Referenzdaten), um die Daten vergleichbar zu machen. Daher können die Referenzdaten lediglich für einen qualitativen Vergleich benutzt werden, mit welchem systematische Unterschiede jedoch identifiziert werden können. Diese lassen sich feststellen, indem die Sensorwerte gegen die Referenzwerte aufgetragen werden. Wie sehr die Referenzwerte systematisch zu hoch oder zu niedrig liegen, lässt sich aus der zur Abbildung zugehörigen Geradengleichung herauslesen.

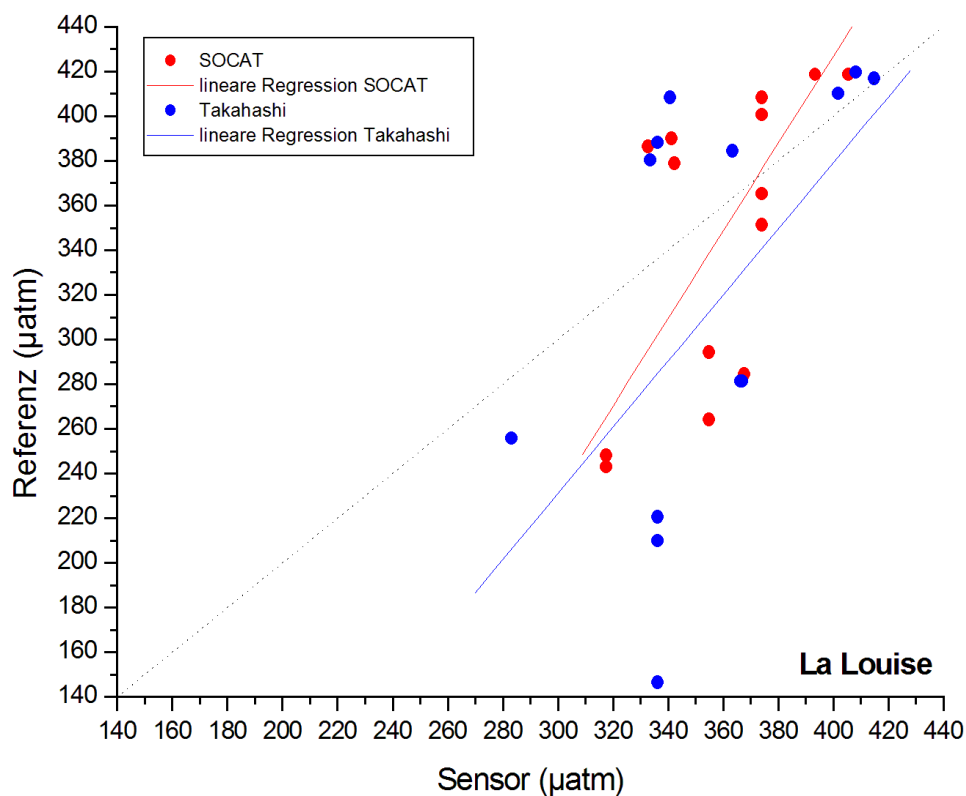


Abb. 37: Die Referenzdaten wurden gegen die Sensordaten aufgetragen und eine lineare Regression durchgeführt. Die Referenzdaten, die rechts von der 1:1 Linie liegen sind systematisch zu hoch, links davon systematisch zu niedrig.

6. Vergleich der Datensätze

Die Geradengleichung der SOCAT-v2-Daten beträgt $f(x) = 1.9576x - 356.13785$, die Anzahl der Messpunkte ist $n = 17627$ und das Bestimmtheitsmaß ist $r^2 = 0.52924$. Für die Takahashi-Daten lautet die Geradengleichung $f(x) = 1.47955x - 212.68598$, die Anzahl der Messpunkte $n = 13739$ und das Bestimmtheitsmaß ist $r^2 = 0.32843$. Aus der Geradengleichung lässt sich errechnen, dass sich zwischen $350 \mu\text{atm}$ und $390 \mu\text{atm}$ theoretisch eine gute Übereinstimmung beider Referenzdatensätze mit den Sensordaten finden lässt. Unterhalb dieser Werte sind die Referenzdaten tendenziell viel zu niedrig als die Sensordaten mit zunehmender Streuung. Die Referenzdaten oberhalb dieser Werte sind tendenziell zu hoch. Bei diesen Referenzdatensätzen ist eine systematische Abweichung generell sehr schwer durchzuführen, da die nötige Präzision fehlt. Aufgrund der vielen möglichen Fehler in diesen Datensätzen (Diskutiert in Fazit & Ausblick), ist die systematische Abweichung nicht aussagekräftig.

6.2. Bark Europa

Die Sensordaten der *Bark Europa*, welche einen weiten Bereich des Südatlantiks abdecken, wurden analog zu den Daten der *La Louise* in Abbildung 35 mit den Referenzdatensätzen verglichen.

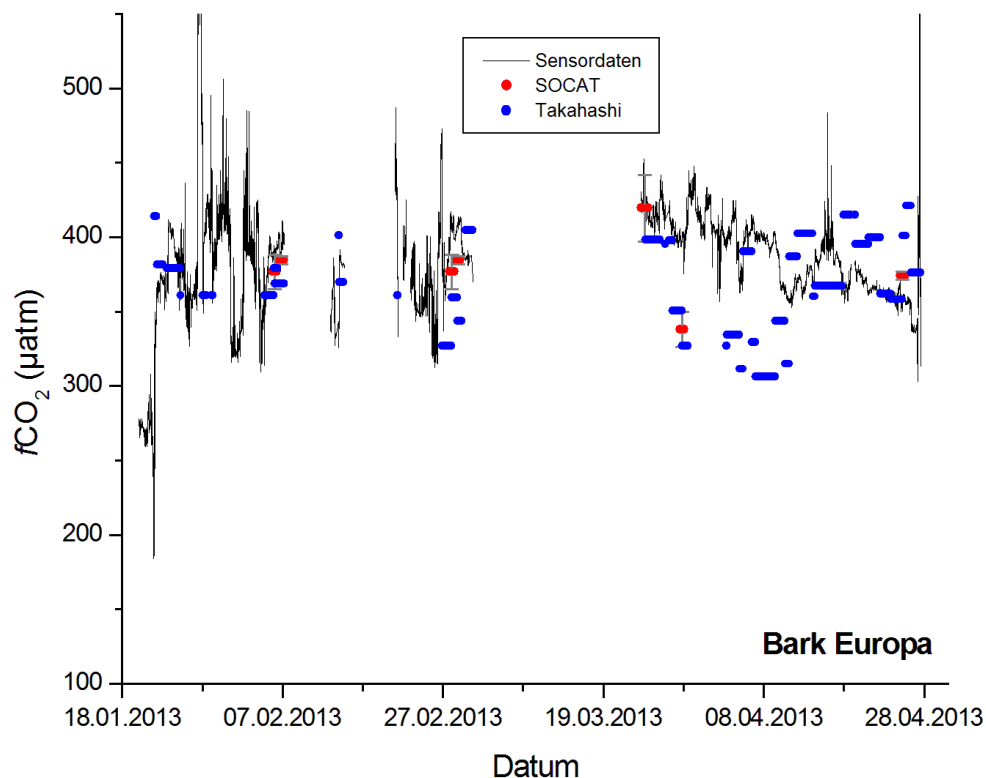


Abb. 38: Die Referenzdaten wurden mit den Sensordaten graphisch dargestellt. Die Standardabweichung der erstellten Mittelwerte der SOCAT-v2-Daten wurde als Fehlerbalken dargestellt. Die Messdaten des 27.01.2013 wurden aus dem Vergleich rausgenommen (s. CO₂-Verteilung der Expeditionen)

Als Referenzdaten konnte bei diesen Sensordaten der *Bark Europa* vor allem die klimatologischen Daten (Takahashi et al., 2009) zum Vergleich genutzt werden. Mit denen konnte die gesamte Route abgedeckt werden, während im SOCAT-v2-Datensatz nur wenige Daten für den Südatlantik vorhanden waren. Jedoch muss die Interpolation aus wenig vorhandenen Daten bedacht werden. Abb. 39 zeigt die Differenz der Referenzdatensätze zu dem Sensordatensatz der *Bark Europa*, welche eine viel kleinere Abweichung aufweist, als es bei den Sensordaten der *La Louise* der Fall ist. Die Amplitude der Abweichung liegt zwischen

6. Vergleich der Datensätze

-88 μatm und 92 μatm . Die Abweichung der Referenzwerte liegt im Mittel bei 34.6 μatm und ist damit geringer als bei der *La Louise*.

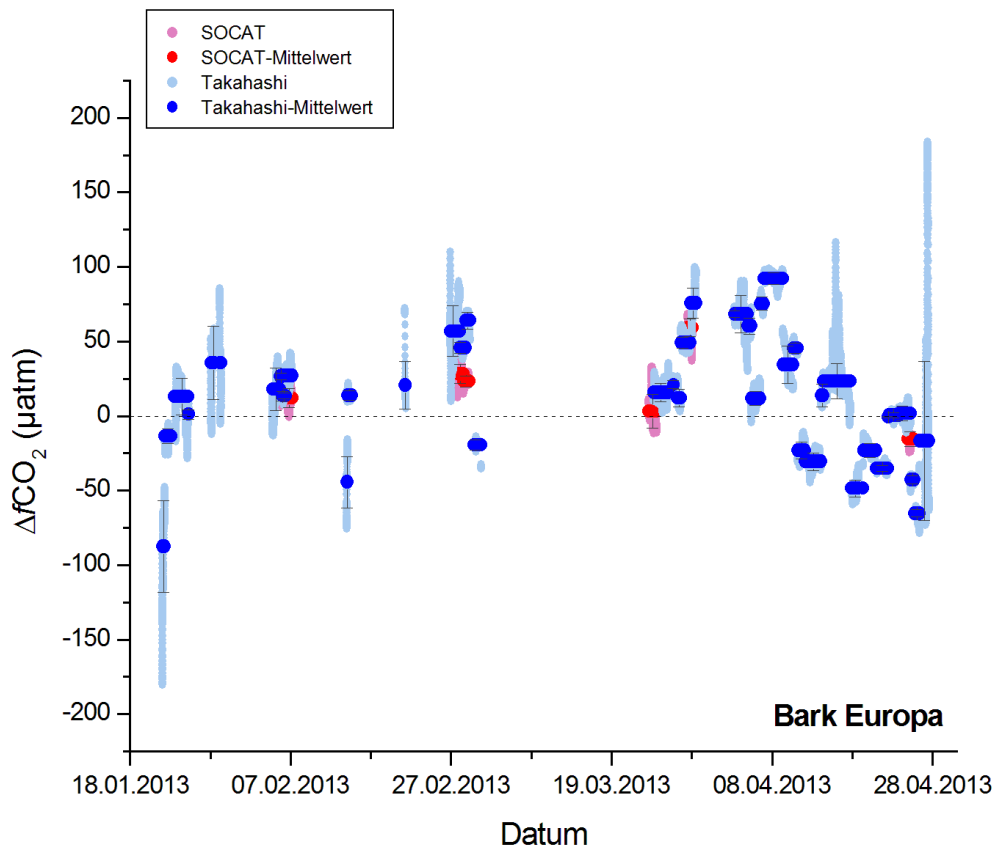


Abb. 39: Die Abweichung der Referenzwerte zu den Sensorwerten wurde analog zur Abbildung 36 dargestellt.

Auch bei der *Bark Europa* lässt sich eine systematische Abweichung ermitteln. Die Geradengleichungen zur Errechnung der Systematischen Abweichung wurden aus der linearen Regression der Abbildung ermittelt.

6. Vergleich der Datensätze

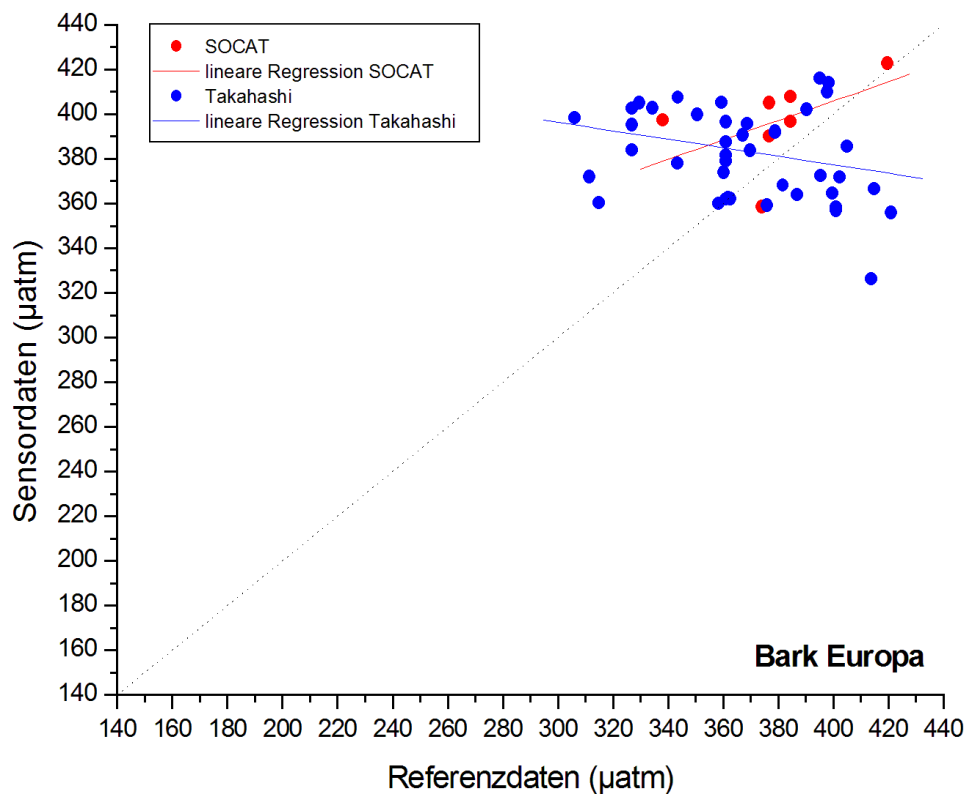


Abb. 40: Die Referenzdaten wurden zur Darstellung der systematischen Abweichung gegen die Sensordaten aufgetragen. Allerdings ist eine Korrelation eher unwahrscheinlich.

Die Geradengleichung der SOCAT-v2-Werte ist $f(x) = 0.43418x + 232.16697$, die Anzahl der Messpunkte ist $n = 7604$ und das Bestimmtheitsmaß ist $r^2 = 0.27412$. Die Gleichung der Takahashi-Werte ist $f(x) = -0.18958x + 453.19281$, die Anzahl der Messpunkte ist $n = 53411$ und das Bestimmtheitsmaß ist $r^2 = 0.10257$. Hier ist ganz deutlich, dass keine Abhängigkeiten sichtbar sind. Der kleine Wert des Bestimmtheitsmaßes zeigt, dass keine Korrelation vorliegt. Auch hier ist der Grund die fehlende Präzision des Referenzdatensatzes.

Die in diesem Kapitel dargestellten Vergleiche zeigen, dass die Sensordaten für die jeweilige Region realistische Werte aufzeigen. Präzisere Aussagen zur Genauigkeit der Sensordaten können an dieser Stelle nicht getroffen werden, da die Referenzdaten einige potentielle Ungenauigkeiten aufweisen können:

Die Referenzdaten entsprachen der ungefähren Jahreszeit, mussten aber auf das richtige Jahr normiert werden. Dazu wurden die Referenzwerte anhand des Jahresanstiegs des $p\text{CO}_2$

6. Vergleich der Datensätze

im Ozean für die jeweiligen Regionen der beiden Fahrtabschnitte extrapoliert. Allerdings muss davon ausgegangen werden, dass die Jahresanstiege in der Realität nicht zwingend konstant sind, noch diese Werte für größere Regionen repräsentativ sind. Weiter mussten die Referenzdaten bei SOCAT-v2 gemittelt werden um Bereiche zum Vergleichen zu bilden.

Die Klimatologie bietet hingegen eine räumliche und zeitliche globale Abdeckung, da diese Interpolationen von Messwerten auch über Gebiete enthält, in welchen keine Daten vorhanden sind. Dass Interpolation eine Fehlerquelle ist, ist durchaus wahrscheinlich. Die Referenzdaten mussten auch auf die richtige Wassertemperatur normiert werden, was auch zu Fehlern führen kann.

Anhand der in Abbildung 36 gezeigten Abweichungen ist zu erkennen, dass beim Vergleich der Sensordaten mit den Referenzdaten mit Fehlern im hohen Bereich gerechnet werden muss.

Die Sensorwerte decken sich mit den Referenzwerten dennoch insbesondere bei der *Bark Europa* recht gut. Es wird vermutet, dass ein Großteil der beobachteten Abweichungen auch zu einem wesentlichen Anteil durch die Ungenauigkeiten in den angepassten Referenzdatensätzen zustande kommt, so dass eine robuste Messung des Sensors als plausibel erscheint.

7. Fazit & Ausblick

Es wurden zwei umfangreiche Datensätze aus teilweise entlegenen Regionen des Atlantiks auf anspruchsvollen Messplattformen aufgenommen, welche über deren langen Zeitraum prinzipiell gute Ergebnisse darbrachten. Da es während der Expeditionen zu Problemen mit der Wasserpumpe des Systems kam, musste die Qualität der Daten anhand des Wasserflusses der Pumpe kontrolliert und die Daten nach diesem Kriterium eingegrenzt werden. Aufgrund einer Drift der Messdaten mussten diese kalibriert werden. Die jeweiligen Vor- und Nachkalibrierungen des Sensors konnten dafür gut angewendet werden, um die Daten zu korrigieren. Zur Bewertung der Daten gab es keine direkten Referenzmessungen. Daher wurden Messwerte des SOCAT-v2-Datensatzes (Bakker et al., 2013) und der Klimatologie von Takahashi (Takahashi et al., 2009) genommen und diese aufwendig prozessiert, um diese mit den Datensätzen der Expeditionen vergleichbar zu machen. Als Referenzdatensätze waren die Daten des SOCAT-v2-Datensatzes und der Klimatologie nicht ideal, da das prozessieren dieser Daten viele Fehler beinhaltete, jedoch waren diese Referenzdaten die einzige Quelle für einen Vergleich. Die zu bewertenden Daten scheinen aufgrund des Vergleichs mit den Referenzdaten plausibel, jedoch sind weitere Messungen und Vergleiche erforderlich, um die Qualität des Sensors besser bewerten zu können.

Um eine bessere Bewertung zu ermöglichen, sollte neben der Vor- und Nachkalibrierung auch während der Expedition eine regelmäßige Nullpunktsmessung (Zeroing), sowie das Messen eines hohen CO₂-Standardgases (Span) durchgeführt werden, um die Daten mit einer höheren Genauigkeit zu kalibrieren.

Weiter sollte auf dem Schiff ein zweites Messsystem vorhanden sein, um direkte Referenzdaten zu erhalten. So werden Fehler, die beim prozessieren vorhandener Datensätze entstehen, vermieden. Sollte kein zweites Messsystem an Bord betrieben werden können, so kann durch die Entnahme diskreter Wasserproben aus DIC und TA $p\text{CO}_2$ als Referenz berechnet werden. Im besten Fall könnten beide Varianten verwendet werden, so wären zwei unabhängige Referenzen vorhanden.

Ein Temperaturfühler am Wassereingang wäre notwendig, um den Temperaturgradienten vom Wassereingang zum Sensor bestimmen zu können. So können die Messwerte, welche

7. Fazit & Ausblick

durch die Erwärmung des Wassers auf dem Weg zum Sensor verfälscht werden, auf den tatsächlichen Wert der Meeresoberfläche berechnet werden.

Alles in einem hat dieses System großes Potential, da es sehr leicht zu handhaben ist und als Messsystem nicht nur an große Schiffe mit ausreichend Platz an Bord gebunden ist.

8. Literaturverzeichnis

- Alexander, L. and Coauthors, 2013: Working Group I Contribution To The IPCC Fifth Assessment Report (AR5), *Climate Change 2013: The Physical Science Basis*.
- Bakker, D. C. E., and Coauthors, 2013: An update to the Surface Ocean CO₂ Atlas (SOCAT version 2). *Earth Syst. Sci. Data Discuss.*, **6**, 465-512, doi:10.5194/essdd-6-465-2013.
- Conway T, Tans P (2011) Trends in atmospheric carbon dioxide. NOAA/ESRL
www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends
- Dickson, A.G. & Goyet, C., DOE, *Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water*, eds, ORNL/CDIAC-74, 1994.
- Fietzek, P., B. Fiedler, T. Steinhoff, and A. Körtzinger, 2013: In situ quality assessment of a novel underwater pCO₂ sensor based on membrane equilibration and NDIR spectrometry. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, doi:10.1175/JTECH-D-13-00083.1, in press.
- Friedlingstein P., Houghton R.A., Marland G., Hackler J., Boden T.A., Conway T.J., Canadell J.G., Raupach M.R., Ciais P., Le Quéré C., 2010 Update on CO₂ emissions. *Nature Geoscience*, **3**, 811-812, doi:10.1038/ngeo1022
- GLOBALVIEW-CO₂: Cooperative Atmospheric Data Integration Project - Carbon Dioxide. NOAA ESRL, Boulder, Colorado [Available at <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/globalview/>], 2012
- Körtzinger, A., 2010: Der globale Kohlenstoffkreislauf im Anthropozän. Betrachtung aus meereschemischer Perspektive. *Chem. unserer Zeit*, **44**, 118–129, doi 10.1002/ciuz.201000507.
- Lutjeharms, J. R. E., 2007: Three decades of research on the greater Agulhas Current, *Ocean Sci.*, **3**, 129-147, doi:10.5194/os-3-129-2007
- McGillicuddy, D. J. and Coauthors, 2007: Eddy/Wind Interactions Stimulate Extraordinary Mid-Ocean Plankton Blooms. *Science*, **316**, 1021–1026, doi:10.1126/science.1136256.
- SubCtech, Manual OceanPack pCO₂ flow-through System, 2013.
- SubCtech, schematic chart, OSC Watersystem Concept 2-0, 2013.
- Takahashi, T. and Coauthors, 2009: Climatological mean and decadal change in surface ocean pCO₂, and net sea–air CO₂ flux over the global oceans. *Deep-Sea Res., Part II*, **56**, 554–577, doi:10.1016/j.dsr2.2008.12.009.
- Takahashi, T. and Coauthors, 2002: Global sea-air CO₂ flux based on climatological surface ocean pCO₂, and seasonal biological and temperature effects. *Deep-Sea Res., Part II*, **49**, 1601-1622, doi:10.1016/S0967-0645(02)00003-6.